

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 05-088409
 (43)Date of publication of application : 09.04.1993

(51)Int.CI. G03G 9/087
 G03G 15/09
 G03G 15/20

(21)Application number : 04-049735	(71)Applicant : CANON INC
(22)Date of filing : 06.03.1992	(72)Inventor : NAKAMURA TATSUYA KASUYA TAKASHIGE NAGATSUKA TAKAYUKI CHIBA TATSUHIKO KANBAYASHI MAKOTO

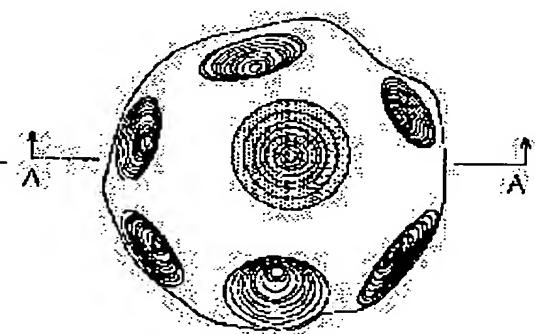
(30)Priority
 Priority number : 03 81192 Priority date : 22.03.1991 Priority country : JP
 03 97862 04.04.1991
 03213056 31.07.1991 JP
 JP

(54) DEVELOPER FOR ELECTROSTATIC CHARGE IMAGE DEVELOPMENT, IMAGE FORMING METHOD, AND HEATING FIXING METHOD

(57)Abstract:

PURPOSE: To provide a developer for electrostatic charge image development having excellent with less deterioration of an external additive and less change of performance by containing a specified quantity of a low softening point material in a toner, and providing a plurality of recessed parts on the particle surface of the toner.

CONSTITUTION: A toner formed by suspension polymerizing method is contained. This toner contains 5-30wt.% of a low softening point material, and a plurality of recessed members are provided on the toner particle surface of the toner. Preferably, the main part of a phase B mainly consisting of the low softening point material is preferably present in the center part of the toner particle, and the area of the phase B is 10-45% in the section of the toner particle. Preferably, a thermal fixing toner directly obtained by suspension polymerizing method and having the structure divided into a phase A mainly consisting of a high softening point resin A and the phase B mainly consisting of the low softening point resin B, in which the phase mainly consisting of B is not present near the surface from the surface of the toner particle to the depth 0.15 times the toner grain size, and further the quantity of a dispersion stabilizing agent present on the surface of the toner is less than 0.2wt.% to the toner is contained.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 28.06.1993

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number] 2670468

[Date of registration] 04.07.1997

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19)日本特許庁 (JP) (12)公開特許公報 (A)

特開平5-88409

(43)公開日 平成5年(1993)4月9日

職別記号	内盛り番号	F1
C 0 3 C 9/087	Z 8305-2H	
15/09	1 0 1	6830-2H
15/20	7144-2H	C 0 3 C 9/08
	7144-2H	3 8 4
		3 8 1

技術表示箇所

(71)出願人 0000001007

キヤノン株式会社

(72)発明者 中村 達哉

東京都大田区下丸子3丁目30番2号キャナ

ン株式会社内

(31)優先権主張番号 特願F3-81192

(32)優先日 平成4年(1992)3月6日

(33)優先権主張国 日本 (JP)

(31)優先権主張番号 特願F3-97862

(32)優先日 平成3(1991)4月4日

(33)優先権主張国 日本 (JP)

(31)優先権主張番号 特願F3-213056

(32)優先日 平成3(1991)7月31日

(33)優先権主張国 日本 (JP)

(72)発明者 永塚 貴貴

東京都大田区下丸子3丁目30番2号キャナ

ン株式会社内

(74)代理人 弁理士 丸島 健一

最終頁に様く

2
 る磁気ブランクを現像剤相持体上に有し、該現像剤相持体と潜像保持体との間に交流成分と直流成分で形成されてるハイアス電界を印加し、かつ該潜像保持体と該現像剤相持体で画成される現像領域に、磁性粒子の体積比が、1.0～4.0%となるように磁気ブランクを形成し、

潜像を現像する画像形成方法において、該トナーが、潜像重合法によって生成されたものであり、少なくとも高軟化点物質 (A)、低軟化点物質 (B) 二種の成分を含有し、A を主体とする相AとBを主体とする相Bと共に分離した構造を有し、トナー粒子の表面からトナー粒径の

0.1倍までの表面近傍には、Bを主体とするトナーと、磁性粒子を含有する潜像重合法用現像剤。

【請求項2】 低軟化点物質を主体とする相Bの主要部がトナー粒子の中心部に存在し、トナー粒子の断面において、相Bの面積が1.0～4.5%である請求項1の静電荷潜像現像用現像剤。

【請求項3】 トナーは、リン酸カルシウム微粒子の存在下で懸濁重合法により調製されたものであり、トナー粒子表面にトナーを基盤にして0.05～0.2重量%のリン酸カルシウムが存在している請求項1の静電荷潜像現像用現像剤。

【請求項4】 懸濁重合法によって直接得られたトナーにおいて、高軟化点物質 (A) 及び低軟化点物質 (B) 二種の成分を少なくとも含有し、Aを主体とする相AとBを主体とする相Bと共に分離した構造を有し、かつ、該トナー粒子の表面からトナー粒径の0.1倍までの表面近傍には、Bを主体とする相が存在せず、さらにトナー粒子の表面に存在する分散安定剤の量がトナーに対して0.2重量%以下である既定着性トナーを含有することを特徴とする潜電荷潜像現像用現像剤。

【請求項5】 前記懸濁重合法に用いる分散剤が、C_a3 (PO₄)₂であり、C_a3 (PO₄)₂が分散媒体中で少なくとも二種の化合物の反応により生成されたC_a3 (PO₄)₃であることを特徴とする請求項4の静電荷潜像現像用現像剤。

【請求項6】 トナー粒子が、投影面に対し、半径Rの最大内接円と半径Rの最小外接円との間に、1.00 < R/r < 1.20 の関係を満足するトナーであり、かつ、投影面の周辺長さと内接円の円周長2πrとの間に、1.01 < L/2πr < 2.00 の関係を満足する凹凸がトナー粒子上に形成されている請求項4の静電荷潜像現像用現像剤。

【請求項7】 トナーのA、B二種の成分の比率が、A:B=50:50～95:5の範囲である請求項1の静電荷潜像現像用現像剤。

【請求項8】 トナーの成分Bが低軟化点ワックスである請求項4乃至7いずれかに記載の静電荷潜像現像用現像剤。

【請求項9】 トナーの成分Bの融点が、3.0～1.3℃の範囲内にある請求項4乃至9のいずれかに記載の静電荷潜像現像用現像剤。

【請求項10】 トナーは、低軟化点物質 (B) を5乃至30重量%含有し、トナー粒子表面には凹部を複数個有している請求項4の静電荷潜像現像用現像剤。

【請求項11】 トナーと磁性粒子で形成されてい

(2)

【特許請求の範囲】

【請求項1】 静電荷重合法によって生成されたトナーを含有する静電荷潜像現像用現像剤において、該トナーは、低軟化点物質を5乃至30重量%含有し、該トナーのトナー粒子表面には凹部を複数個有していることを特徴とする静電荷潜像現像用現像剤。

【請求項2】 低軟化点物質を主体とする相Bの主要部がトナー粒子の中心部に存在し、トナー粒子の断面において、相Bの面積が1.0～4.5%である請求項1の静電荷潜像現像用現像剤。

【請求項3】 トナーは、リン酸カルシウム微粒子の存在下で懸濁重合法により調製されたものであり、トナー粒子表面にトナーを基盤にして0.05～0.2重量%のリン酸カルシウムが存在している請求項1の静電荷潜像現像用現像剤。

【請求項4】 懸濁重合法によって直接得られたトナーにおいて、高軟化点物質 (A) 及び低軟化点物質 (B) 二種の成分を少なくとも含有し、Aを主体とする相AとBを主体とする相Bと共に分離した構造を有し、かつ、該トナー粒子の表面からトナー粒径の0.1倍までの表面近傍には、Bを主体とする相が存在せず、さらにトナー粒子の表面に存在する分散安定剤の量がトナーに対して0.2重量%以下である既定着性トナーを含有することを特徴とする潜電荷潜像現像用現像剤。

【請求項5】 前記懸濁重合法に用いる分散剤が、C_a3 (PO₄)₂であり、C_a3 (PO₄)₂が分散媒体中で少なくとも二種の化合物の反応により生成されたC_a3 (PO₄)₃であることを特徴とする請求項4の静電荷潜像現像用現像剤。

【請求項6】 トナー粒子が、投影面に対し、半径Rの最大内接円と半径Rの最小外接円との間に、1.00 < R/r < 1.20 の関係を満足するトナーであり、かつ、投影面の周辺長さと内接円の円周長2πrとの間に、1.01 < L/2πr < 2.00 の関係を満足する凹凸がトナー粒子上に形成されている請求項4の静電荷潜像現像用現像剤。

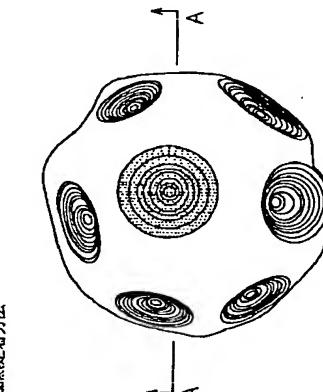
【請求項7】 トナーのA、B二種の成分の比率が、A:B=50:50～95:5の範囲である請求項1の静電荷潜像現像用現像剤。

【請求項8】 トナーの成分Bが低軟化点ワックスである請求項4乃至7いずれかに記載の静電荷潜像現像用現像剤。

【請求項9】 トナーの成分Bの融点が、3.0～1.3℃の範囲内にある請求項4乃至9のいずれかに記載の静電荷潜像現像用現像剤。

【請求項10】 トナーは、低軟化点物質 (B) を5乃至30重量%含有し、トナー粒子表面には凹部を複数個有している請求項4の静電荷潜像現像用現像剤。

【請求項11】 トナーと磁性粒子で形成されてい



2
 る磁気ブランクを現像剤相持体上に有し、該現像剤相持体と潜像保持体との間に交流成分と直流成分で形成されてるハイアス電界を印加し、かつ該潜像保持体と該現像剤相持体で画成される現像領域に、磁性粒子の体積比が、1.0～4.0%となるように磁気ブランクを形成し、

潜像を現像する画像形成方法において、該トナーが、潜像重合法によって生成されたものであり、少なくとも高軟化点物質 (A)、低軟化点物質 (B) 二種の成分を含有し、A を主体とする相AとBと共に分離した構造を有し、トナー粒子の表面からトナー粒径の

0.1倍までの表面近傍には、Bを主体とするトナーと、磁性粒子を含有する潜電荷重合法用現像剤。

【請求項1】 トナー粒子の表面からトナー粒径の0.1倍までの表面近傍には、Bを主体とするトナーと、磁性粒子を含有する潜電荷重合法用現像剤。

【請求項2】 低軟化点物質を主体とする相Bの主要部がトナー粒子の中心部に存在し、トナー粒子の断面において、相Bの面積が1.0～4.5%である請求項1の静電荷潜像現像用現像剤。

【請求項3】 トナーは、リン酸カルシウム微粒子の存在下で懸濁重合法により調製されたものであり、トナー粒子表面にトナーを基盤にして0.05～0.2重量%のリン酸カルシウムが存在している請求項1の静電荷潜像現像用現像剤。

【請求項4】 懸濁重合法によって直接得られたトナーにおいて、高軟化点物質 (A) 及び低軟化点物質 (B) 二種の成分を少なくとも含有し、Aを主体とする相AとBを主体とする相Bと共に分離した構造を有し、該トナー粒子の表面からトナー粒径の0.1倍までの表面近傍には、Bを主体とするトナーと、磁性粒子を含有する潜電荷重合法用現像剤。

【請求項5】 トナーのA、B二種の成分の比率が、A:B=50:50～95:5の範囲である請求項1の静電荷潜像現像用現像剤。

【請求項6】 トナー粒子が、投影面に対し、半径Rの最大内接円と半径Rの最小外接円との間に、1.00 < R/r < 1.20 の関係を満足するトナーであり、かつ、投影面の周辺長さと内接円の円周長2πrとの間に、1.01 < L/2πr < 2.00 の関係を満足する凹凸がトナー粒子上に形成されている請求項4の静電荷潜像現像用現像剤。

【請求項7】 トナーの成分Bが低軟化点ワックスである請求項4乃至7いずれかに記載の静電荷潜像現像用現像剤。

【請求項8】 トナーと磁性粒子で形成されてい

る磁気ブランクを現像剤相持体上に有し、該現像剤相持体と潜像保持体との間に交流成分と直流成分で形成されてるハイアス電界を印加し、かつ該潜像保持体と該現像剤相持体で画成される現像領域に、磁性粒子の体積比が、1.0～4.0%となるように磁気ブランクを形成し、

潜像を現像する画像形成方法において、該トナーが、潜像重合法によって生成されたものであり、少なくとも高軟化点物質 (A)、低軟化点物質 (B) 二種の成分を含有し、A を主体とする相AとBと共に分離した構造を有し、トナー粒子の表面からトナー粒径の

0.1倍までの表面近傍には、Bを主体とするトナーと、磁性粒子を含有する潜電荷重合法用現像剤。

【請求項1】 トナー粒子の表面からトナー粒径の0.1倍までの表面近傍には、Bを主体とするトナーと、磁性粒子を含有する潜電荷重合法用現像剤。

【請求項2】 低軟化点物質を主体とする相Bの主要部がトナー粒子の中心部に存在し、トナー粒子の断面において、相Bの面積が1.0～4.5%である請求項1の静電荷潜像現像用現像剤。

【請求項3】 トナーは、リン酸カルシウム微粒子の存在下で懸濁重合法により調製されたものであり、トナー粒子表面にトナーを基盤にして0.05～0.2重量%のリン酸カルシウムが存在している請求項1の静電荷潜像現像用現像剤。

【請求項4】 懸濁重合法によって直接得られたトナーにおいて、高軟化点物質 (A) 及び低軟化点物質 (B) 二種の成分を少なくとも含有し、Aを主体とする相AとBを主体とする相Bと共に分離した構造を有し、該トナー粒子の表面からトナー粒径の0.1倍までの表面近傍には、Bを主体とするトナーと、磁性粒子を含有する潜電荷重合法用現像剤。

【請求項5】 トナーのA、B二種の成分の比率が、A:B=50:50～95:5の範囲である請求項1の静電荷潜像現像用現像剤。

【請求項6】 トナー粒子が、投影面に対し、半径Rの最大内接円と半径Rの最小外接円との間に、1.00 < R/r < 1.20 の関係を満足するトナーであり、かつ、投影面の周辺長さと内接円の円周長2πrとの間に、1.01 < L/2πr < 2.00 の関係を満足する凹凸がトナー粒子上に形成されている請求項4の静電荷潜像現像用現像剤。

【請求項7】 トナーの成分Bが低軟化点ワックスである請求項4乃至7いずれかに記載の静電荷潜像現像用現像剤。

【請求項8】 トナーと磁性粒子で形成されてい

る磁気ブランクを現像剤相持体上に有し、該現像剤相持体と潜像保持体との間に交流成分と直流成分で形成されてるハイアス電界を印加し、かつ該潜像保持体と該現像剤相持体で画成される現像領域に、磁性粒子の体積比が、1.0～4.0%となるように磁気ブランクを形成し、

潜像を現像する画像形成方法において、該トナーが、潜像重合法によって生成されたものであり、少なくとも高軟化点物質 (A)、低軟化点物質 (B) 二種の成分を含有し、A を主体とする相AとBと共に分離した構造を有し、トナー粒子の表面からトナー粒径の

0.1倍までの表面近傍には、Bを主体とするトナーと、磁性粒子を含有する潜電荷重合法用現像剤。

【請求項1】 トナー粒子の表面からトナー粒径の0.1倍までの表面近傍には、Bを主体とするトナーと、磁性粒子を含有する潜電荷重合法用現像剤。

【請求項2】 低軟化点物質を主体とする相Bの主要部がトナー粒子の中心部に存在し、トナー粒子の断面において、相Bの面積が1.0～4.5%である請求項1の静電荷潜像現像用現像剤。

【請求項3】 トナーは、リン酸カルシウム微粒子の存在下で懸濁重合法により調製されたものであり、トナー粒子表面にトナーを基盤にして0.05～0.2重量%のリン酸カルシウムが存在している請求項1の静電荷潜像現像用現像剤。

【請求項4】 懸濁重合法によって直接得られたトナーにおいて、高軟化点物質 (A) 及び低軟化点物質 (B) 二種の成分を少なくとも含有し、Aを主体とする相AとBを主体とする相Bと共に分離した構造を有し、該トナー粒子の表面からトナー粒径の0.1倍までの表面近傍には、Bを主体とするトナーと、磁性粒子を含有する潜電荷重合法用現像剤。

【請求項5】 トナーのA、B二種の成分の比率が、A:B=50:50～95:5の範囲である請求項1の静電荷潜像現像用現像剤。

【請求項6】 トナー粒子が、投影面に対し、半径Rの最大内接円と半径Rの最小外接円との間に、1.00 < R/r < 1.20 の関係を満足するトナーであり、かつ、投影面の周辺長さと内接円の円周長2πrとの間に、1.01 < L/2πr < 2.00 の関係を満足する凹凸がトナー粒子上に形成されている請求項4の静電荷潜像現像用現像剤。

【請求項7】 トナーの成分Bが低軟化点ワックスである請求項4乃至7いずれかに記載の静電荷潜像現像用現像剤。

【請求項8】 トナーと磁性粒子で形成されてい

し、距離れへ定着させる定着装置によって、ウエイト時間が短く低消費電力の画像形成装置が提案されている。

また、特開平1-187582号公報においては、トナーの距離れを耐候性シートを介して記録紙へ加熱定着する定着装置において、貯蔵熱性シートが耐熱層と離型層ないは低抵抗層を有することで、オフセット現象を有効に防止する定着装置が提案されている。

【0021】しかしながら、優れたトナー距離の記録材への定着性、オフセットの防止を達成しつつ、ウエイト時間が短く低消費電力である定着方法を実現するためには、上述の如き定着装置に加えて、トナーの特性にも関係し、好適なトナーが待望されている。

【0022】

【明細書が解決しようとする課題】本発明の目的は、上述のごとき問題を解決した静電荷現像用現像剤、画像形成方法及び加熱定着方法を提供することにある。

【0023】本発明の目的は、長期の耐久においても、外殻類の劣化が少なく、性能の変化が少ない耐久性に優れたトナーを含むする静電荷現像用現像剤を開発することにある。

【0024】さらに、本発明の目的は、定着性と耐久性を兼ねる静電荷現像用現像剤を開発することにある。

【0025】さらに、本発明の目的は、普遍安定性ならびに保険安定性に優れたトナーを含むする静電荷現像用現像剤を提供することにある。

【0026】さらに、本発明の目的は、画像濃度が高く、細部再现性に優れ、ハイライト再现性に優れたトナーを含むする静電荷現像用現像剤を提供することにある。

【0027】さらに、本発明の目的は、高選択性で好ましく対応し得る静電荷現像用現像剤を提供することにある。

【0028】さらに、本発明の目的は、フルカラー画像形成方法またはマルチカラーパン画像形成方法が好ましく使用される静電荷現像用現像剤を提供することにある。

【0029】さらに、本発明の目的は、キャリアのスピードが速いにいく静電荷現像用現像剤を提供することにある。

【0030】本発明の目的は、非磁性一成分系現像法において、長時間使用しても画像濃度が高く、カブリの如き画像劣化を生じなく、定着性にも優れた画像形成方法を提供することにある。

【0031】本発明の目的は、ウエイト時間が実質的にないか、或いは焼却して短時間であり、低消費電力でオフセット現象が発生せず、記録紙へのトナー画像の定着も良好な加熱定着方法を提供することである。

【0032】本発明の目的は、高選択性で好ましく対応し得る静電荷現像用現像剤を必要としない加熱定着方法を提供することにある。

【00033】本発明の目的は、高溫体に直接手を触れるなどのない定着装置構成を有することで、安全性に優れ又或いは保謢部材を必要としない加熱定着方法を提供することにある。

6
10034】

【00035】さらに、本発明は、懸濁液合法によって生じる凝膠問題を解決するための手段及び作用】本発明は、懸濁液合法によつて生成されたトナーを有する静電荷像現用現像剤において、トナーは、低軟化点物質を5乃至10重量%含有し、トナー粒子表面には凹部を複数個有していることを特徴とする静電荷像現用現像剤に関するものである。

8
10034】

【00035】さらに、本発明は、懸濁液合法によって生じる凝膠問題を解決されたトナーであつて、高軟化点樹脂(A)及び低軟化点樹脂(B)二種の成分を少なべくとも含有し、Aを主成分とする相とBを主成分とする相Bとに分離した構造を有し、かつ、僅トナー表面からトナー粒径の0.15倍程度までの表面近傍には、Bを主成分とする相が存在せず、さらにも、トナー表面に存在する分散安定剤の量が該トナーに対する0.2重量%以下である熱定着剤ナーベル含有することを特徴とする静電荷像現用現像剤に関するものである。

[0036]さらに、本実明は、トナー粒子と磁性粒子で形成されている磁気ブランを現像剤担持体上有し、該現像剤担持体と潜像保持体との間に充流成分と直流成分で形成されているハイアス電界を印加し、かつ該潜像保持体と現像剤担持体上で画成される現像領域に、磁性粒子の体积比率が、10~40%となるように磁気ブランを形成し潜像を現像する画像形成方法において、該トナーが、懸濁重合法によって生成されたものであり、
30 少なくとも低軟化点樹脂(A)及び低軟化点樹脂(B)二種の成分を含有し、Aを主体とする相AとBを主体とする相Bとに分離した構造を有し、トナー粒子表面からトナー粒径の0.15倍の深さまでの表面近傍には、Bを主体とする相が存在しない構造を有するトナーと、磁性粒子を含有する静電荷現像用現像剤で形成された磁気ブランで潜像を現像することを特徴とする画像形成方法に関する。[0037]さらに、本実明は、潜像保持体とこれに対応する現像剤担持体との現像領域で潜像をトナーで現像する画像形成方法において、該現像剤担持体にトナーを供給するための供給ローラーと該供給ローラーの下流側に設けられた現像剤が塗布プレードとが該現像剤担持体に圧接しており、かつ、該トナーとして、懸濁重合法によって生成されたトナーと、少なくとも高軟化点樹脂(A)及び低軟化点樹脂(B)の二種の成分を含有し、Aを主体とする相AとBを主体とする相Bとに分離した構造を有し、かつ、該トナー表面からトナー粒径の0.15倍の深さまでの表面近傍には、Bを主体とする非活性トナーを用いることを特徴とする画像形成方法に関する。
40

(6) [0038] さらに、本発明は、加熱炉と、フィルムを介して取扱材を加熱炉に密着させせる加熱断材において、トナーの顕像を記錄材に記録材によって生成されたトナーで、該トナーは、懸濁重合生によって生成されたトナーであって、少くともが軟化点樹脂(A)及び低軟化点物質(B)の二種の成分を含有し、Aを主体とする相とBを主体とする相に分離した構造を有し、かつ、該トナー表面からトナー粒子の0.15倍の深さまでの表面近傍は、Bを主体とする相が存在しないトナーを用いることを特徴とする加熱断材方法に関する。
[0039] 本発明等は、懸濁重合法により生成されたトナーにおいて、トナー粒子の表面に凹部を設け、さらに低温点のフックスを内包化したカプセル構造を有することにより、定粒性の向上、耐ブロッキング性及び多分散性の向上を図り、また、トナー粒子表面に付着している分散安定剤の残量をコントロールすることにより、荷電安定性と保存安定性に優れたトナーとなり得ることを示すものである。
[0040] 本発明等は、該トナーに各種添加剤を併用した場合の劣化及びクリーニング不良が、主に

[0049] R/rが大きくなるとその形状は球形から離れてくる方向であり、1.20を越えると球形から離れてしまっては好ましくない。これらトナーの垂直平衡位置は、3~12μmが好ましい。

[0050] さらに、本説明においては、投影面の周長上と内接面の内周長 $2\pi r$ とは、
 $1.01 < L/2\pi r < 2.00$
 $1.02 < L/2\pi r < 1.50$

の関係を満たすことが好ましい。さらに好ましくは、
 $1.01 < L/2\pi r < 1.00$

[0051] L/2πrが1.01より小さいと四部ほどなどないことになり、一方、2.00より大きいと、細かい凹が数多く存在するか、または落差の大きい凹部が存在することになり、好ましくない。この前後は、凹部が微小すぎて、作用効果が發揮されにくくなる。また後者は、実質的な形状が不定形に近づきが故い。

[0052] 本説明におけるトナー粒子の投影面とは電子顕微鏡を用いて、少なくとも2000倍以上(好ましくは5000倍)でトナー粒子の輪郭部に焦点を合わせて得た画像を意味する。さらにルーセンクス5000を用いて、図3に示すように内接円の半径Rを求める。

[0053] このようなトナー粒子画像を少なくとも100個、好ましくは100個以上について、R/r,Lの測定し、その平均値が上述の関係を満足することが好

[0044] 1) 即ち、トナー粒子の形状が球形であると、
2) 例えば、トナー一粒、トナー一團、トナー一團、トナ
ー一ヒストリーブ団といったところで不定形トナーに一
般に動き得る添加剂がトナー粒子表面に付着し、自由
な結果、トナー粒子表面に埋め込まれ固着さ
れてしまいやすく、その機能が阻害されやすく、耐久性
並びにクリーニング性が低下しやすい。

[0045] 以上のような知見に基づき、さらに接触を
増加して本発明を得るに至った。即ち、トナー粒子の表面
に適度の四部を複数形成することにより、各種外添剤の
耐久劣化を防止し、カウンターフレードクリーニングに
より、効率良くクリーニング可能であるを見だし
た。さらに、本発明のトナーは、高画質な画像が得られ
る。

[0046] 本発明では外添剤として、流動性付与剤、
潤滑剤、研磨剤のうちの少なくとも一つを使用することが
好ましい。

[0047] 流動性付与剤を用いれば、トナーに働くフ
ィンデルブルスカ力が弱まり、トナーはケーロン力に対
して忠実な運動を示すようになる。その結果現像リリー
フの如き、現像電極全体から感光体の層階へのトナーの
移動が容易になり、高画像密度を得ることができます。ま
た、滑脂を忠実に現像し得るので、カブリのない現像画
像を得ることができる。さらに、流動性付与剤を用いる
場合には、トナー補給が行き易くなる。二成分系現
像剤の場合には、磁性粒子との混合性が良くなるので、
トナーの帶電も良好となる。

[0048] 一般に、これらの流動性付与剤は、粒径が
0.1μm未満のものほど、流動性付与能力が強い。潤滑剤
は、粒径が0.1μm未満のものほど、潤滑性付与能

従来の球形トナーに用いた場合にはその粒径が小さく、流動性付与効率を高められやすく、流動性付与効率を有するトナーによって生成されたトナーであって、凹部を有するトナーと流動性付与効率を組み合せることによって、流動性付与効率が劣化しにくいたるなどを見出だしたが、

[0047] さらに、高密度なトナークリーニングが難となり、画像上にクリーニング不良と見受けられることを見いだした。

[0048] 本発明では、トナーに凹部を作り出すことにより、トナーを小粒化加剤の劣化が起こりにくく、さらには感光鼓表面との付着部にわたって駆除されるため、トナーを小粒化した場合においても、クリーニングが容易である。

[0049] 本発明におけるトナー粒子は先に述べたように表面に部分的に凹部を複数個有することが好ましい。さもなくば、トナー粒子の投影面に対し、半径 r の内円周と半径 R の外円接点とは、

1. $0 < R/r \leq 1.2$

を満足することが好ましい。さらに好ましくは、

(7)

11

14

[0054] 本発明のトナーは、その表面に凹部を有する。表面形状の一例を図1に示す。このような凹部により、トナー粒子同士の接触点が多くなるわりに、個々の接点における圧力が低減し、添加剤のトナー粒子への堆積が抑制され、耐プロトキシング性も向上する。

[0055] 一般に、トナーに流動性付与剤が添加することによって、流動性付与剤がスベーザーとなり、耐プロトキシング性が向上することもある。しかしながら、前述した様に、流動性付与剤のような各種添加剤は、通常の感電合併により生成した球形トナー表面に固着やすく、添加剤の機能が阻害される現象が起こりやすい。

[0056] これに対して、本発明では、トナー表面の凹部が添加剤の劣化を防止するので、良好な耐プロトキシング性も長期的に維持される。

[0057] また、本発明のトナーは、図2に示すよう に表面部1(A相)と中心部2(B相)を有することが好ましく、明暗な界面によって2相に分かれていること好ましい。このようなカブセル的な構造を有し、表面部1と中心部2で機能分離されることによって、好適なトナー設計が可能となる。具体的には、高軟化点樹脂を用いて、定着性も同時に優れたトナーとすることができる。また、中心部には低融点の難燃性物質を含有させておけば、定着時の加熱によってそれをしみ出させることができ、オフセット性を有しやすくなる。また、帶電抑制性は主に表面部に付与すればよい。

[0058] 特公平1-53786号公報などで掲載されている擬似カブセルよりも、本発明はしっかりとされた2層構造をしているので、通常の状態では、内部の低融点物質が表面へみ出していく。よって、内部の低融点物質がキャリアや現像スリーブを汚染するといった現象も少く改善される。特に、低融点物質を多く含ませた場合において、効果的に抑制する。

[0059] 具体的には、少なくとも成分Aと成分Bの2種の樹脂成分をA : B = 50 : 50 ~ 95 : 5の範囲で含有し、成分Aを主体とする相と成分Bを主体とする相とに分離した構造を有する。成分Aを主体とする相が表面部となり、成分Bを主体とする相が中心部に存在する。前記のとおり、成分Aを主体とする相が低融点物質である場合において、成 分Bを主体とする相が低融点物質である場合に好ましい組み合せとなる。感電合併が進行するにつれてAを主体とする相とBを主体とする相に分離する組み合せが好ましい。

[0060] 成分Aの好ましい分子量としては、ケルバーミエーションクロマトグラフィ(GPC)による低融点平均分子量(Mw)で5,000 ~ 20,000である。成 分Aの溶融特性としてフローテスターによる流出

12

(8)

13

14

で、極性樹脂が集まつた一箇の集合体として表面近くに存在するようになる。やがてモノマーのポリマー化による重縮合反応が起るようになると、極性樹脂の既存反応場の改変が起る。そのため、表面が部分的に微細化した形の異型トナーが生成するものと推測される。酸濃度が20重量%のものについては、この効果が現れにくい。

[0068] 逆に酸濃度が高すぎると、極性樹脂は、トナーの表面状態が乱れて活性が低下してしまうため、極性樹脂の酸濃度は30 ~ 100%より好ましくは30 ~ 80%である。また、酸濃度が30 ~ 80%であっても、Mw/Mnが1.0以上であると、モノマー中の均一分散がしづらく、目的の粒度分布を有するトナーを得ら

れにくくなる傾向にある。モノマー中に均一分散しない、ようなMwの逆縮合によって生じる極性樹脂は、好ましくない。

[0069] また、極性樹脂の代わりに極性脂質を有する相が存在しない相が存在しない場合は、本発明の範囲からトナー粒子は、成分Bを主体とする相が存在しなければ、本発明の範囲から含まれる。トナー表面からトナー粒子は、1.5倍以上の厚みがあるということである。例えば、クラックがあり、0.1 ~ 1.5倍の厚さがない要素部分があつても、クラック中に成分Bを主体とする相が存在しなければ、本発明の範囲から除外される。トナー表面からトナー粒子は、1.5倍の厚さまでの表面近傍に成分Bを主体とする相が存在する、たとえばプロトキシング性が不安定なものとなる。

[0070] 本発明の特徴の一つである表面の凹部は、表面層を主に構成する成分Aを生成するモノマーによる溶解可能な特徴的な極性脂質を、モノマー中に所定量溶解させた後、造粒工程及び感電合併工程を探ることにより好ましく造成することができる。

[0071] 極性樹脂としては、例えば、カチオン性重合体としては、メタクリル酸イソブチル、メタクリル酸ヒカル、メタクリル酸ドデシル、メタクリル酸2-エチルヘキサノール、メタクリル酸ステアリル、メタクリル酸エニカル、メタクリル酸ジメチルアミノエチル、メタクリル酸ジエチルアミノエチルの如きメタクリル酸エチル類；及びアクリロニトリル、メタクリロニトリル、アクリル、メタクリル酸イソブチル、メタクリル酸ドデシル、メタクリル酸2-エチルヘキサノール、メタクリル酸ステアリル、メタクリル酸エニカル、メタクリル酸ジメチルアミノエチル、メタクリル酸ジエチルアミノエチルの如きメタクリル酸エチル類；

及びアクリロニトリル、メタクリル酸イソブチルなどトナーが得られる。

[0072] これらの重合性重合体は単独、又は混合して使用する。上述の重合性重合体の中でも、ステレン又はステレン誘導体を単独で使用するか、又は、ステレンまたはステレン誘導体とほかの重合体などを混合して使用することが、トナーの現像特性及び耐久性の点から好ましい。

[0073] 本発明に用いる低融点物質(成分B)はGPCによる重置平均分子量(Mw)で3,000 ~ 10,000kg/mmolであり、融点は30 ~ 130°Cより好ましくは60 ~ 100°Cが好ましい。融点が30°Cより低いと一定対応する時に低融点物質などを転用すればよい。また、130°Cよりも高いとトナー製造時に成分Bが固化しやすくなる。

[0074] 低融点物質としてワックスを用いると、本発明の効果がより一層強調される。本発明に用いられるワックス類としては、パラフィン、ポリオレイン系ワックス、及びこれらの変性物(例えば、酸化物やグラフト処理物)、高吸脂度及びその金属塩、アミドワックスなどが挙げられる。

[0075] 低融点物質は、トナーを基準にして5 ~ 30重量%含有されていることが好ましい。

[0076] 成分Aと成分Bの成分比としては、A : B = 50 : 50 ~ 95 : 5であるが好ましく、さらに

は、成分Bが多いと成分Bが保てにくくなり、95 : 5よりも成分Bが少ないと成分Bの作用が好ましい。

[0077] 成分Aの好ましい分子量としては、ケルバーミエーションクロマトグラフィ(GPC)による低融点平均分子量(Mw)で5,000 ~ 20,000である。成 分Aの中心部に存在し、トナー粒子の断面において、成 分Aの溶融特性としてフローテスターによる流出

が好ましい。

[0078] この難燃解決のために、トナーの既存特徴を有する重合性無機物質(以下「無機樹脂」と呼ぶ)を用いて、粒度分布が均一化される。無機樹脂は、水の如き100重量%に対して0.1 ~ 1.0重量割が好ましい。

[0079] 極性樹脂の使用量が少なすぎるトナーの異形化の度合いが少くなり、好ましくない。一方、極性樹脂の使用量が多すぎると水分散媒体中での重合性重合体成物の粒度が困難になり、粒度分布がシャープなトナーが得られなくなる。

[0080] 重置平均分子量が1万乃至20万を有する極性樹脂を使用することが好ましい。

[0081] 100重量%に対して0.1 ~ 1.0重量割が好ましい。

[0082] 極性樹脂の使用量が少なすぎるとトナーの異形化の度合いが少くなり、好ましくない。一方、極性樹脂の使用量が多すぎると水分散媒体中での重合性重合体成物の粒度が困難になり、粒度分布がシャープなトナーが得られなくなる。

[0083] 100重量%に対してトナー粒子を形成する。粒度分布のシャープなトナー粒子を得るために、この液状分散媒体中に懸濁させた重合性重合体成物の液状(油状)組成物を分散し、感電合併によって重合する。その結果、トナー粒子の現像特性及び耐久性の向上との間に保つかが極めて重要な課題となる。

[0084] 100重量%の感電合併のために、トナーの既存特性を有する重合性樹脂の少ない分散安定剤(以下「安定剤」と呼ぶ)を用いた方法とともに、離水溶性無機物質(以下「離水溶性無機物質」と呼ぶ)を用いて、かつ分散媒体のpHを制御することにより好適な粒度を有するトナーを有する重合トナーの製造方法を提案している。

[0085] 100重量%において用いられる分散媒体には、

適当な分散安定剤を用いることができる。例えば、

離水溶性無機化合物の分散安定剤として、リン酸カルシウム、リン酸カルミネウム、リン酸カルシウム、水酸化カル

ム、亜鉛、炭酸カルシウム、炭酸マグネシウム、水酸化カル

ム等が好ましい。

[0086] 逆に、離水溶性無機化合物の分散安定剤として、リン酸カルシウム、リン酸カルミネウム、リン酸カルシウム、水酸化カルシウム、水酸化カルシウム、水酸化カル

(9)

15
シウム、水酸化マグネシウム、水酸化アルミニウム、メタケイ酸カルシウム、硫酸カルシウム等

がある。

【0080】このような難水溶性無機化合物は、一次粒子で3μm以下、(より好ましくは2μm以下)の粒径を有することが好ましい。

【0081】これらの無機化合物は、粉末状無機化合物そのままよりもが、リン酸ナトリウムと塩化カルシウムの如き物質を用いて水中にて難水溶性無機化合物を生成させ、そのまま用いる方法が、微粒子状態でかつ分散性が良好な無機化合物が容易に得られる点で好ましい。

【0082】一般に、粉末状の難水溶性無機化合物がとくに好ましくは、難水溶性無機化合物を生成させる反応の例を示す。何らこれに限られない。

(1) $2\text{Na}_3\text{PO}_4 + 3\text{Ca} + \text{C}_12\rightarrow\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 + 6\text{NaCl}$ (2) $2\text{Na}_3\text{PO}_4 + \text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \rightarrow 2\text{Al}(\text{PO}_4)_3 + 3\text{Na}_2\text{SO}_4$ (3) $2\text{Na}_3\text{PO}_4 + 3\text{ZnSO}_4 \rightarrow \text{Zn}_3(\text{PO}_4)_2 + 3\text{Na}_2\text{SO}_4$ (4) $\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{ZnCl}_2 \rightarrow \text{ZnCO}_3 + 2\text{NaCl}$ (5) $\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{ZnSO}_4 \rightarrow \text{ZnCO}_3 + \text{Na}_2\text{SO}_4$

【0083】更に、このようによく水中で難水溶性化合物を生成させる際に、難水溶性化合物とともに母なる水溶性の中性塩類は、重合性モノマーの水中への溶解を防ぐ効果と、水溶液体の比電を大きくする効果とを併せ持つ分散性が好ましい。

【0084】以下、難水溶性無機化合物を生成させる反応の例を示す。何らこれに限られないものではない。

(1) $2\text{Na}_3\text{PO}_4 + 3\text{Ca} + \text{C}_12\rightarrow\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 + 6\text{NaCl}$ (2) $2\text{Na}_3\text{PO}_4 + \text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \rightarrow 2\text{Al}(\text{PO}_4)_3 + 3\text{Na}_2\text{SO}_4$ (3) $2\text{Na}_3\text{PO}_4 + 3\text{ZnSO}_4 \rightarrow \text{Zn}_3(\text{PO}_4)_2 + 3\text{Na}_2\text{SO}_4$ (4) $\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{ZnCl}_2 \rightarrow \text{ZnCO}_3 + 2\text{NaCl}$ (5) $\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{ZnSO}_4 \rightarrow \text{ZnCO}_3 + \text{Na}_2\text{SO}_4$

【0085】更に、上記した方法において、必要に応じて、難水溶性無機化合物を2種以上併用してもよい。これら難水溶性無機分散剤は、重合性モノマーを基準にして、1～20重量% (より好ましくは1～10重量%) 使用されることが好ましい。

【0086】分散剤として、リン酸カルシウムを用いた場合、密度分布、トナー形状、トナー内部構造において満足すべきものが得られ、本発明の効果がより一層発揮される。

【0087】リン酸カルシウムは、粉末状のものをそのまま用いてよいが、上述した様にリン酸ナトリウムと塩化カルシウムの如き物質を用いて水中にてリン酸カルシウムを生成させ、それを用いる方法が好ましい。

【0088】この方法を用いると、非常に細かい塩が得られ、安定した堅密な形となるので造粒性がよい。また、トナー形状としても、表面の凹凸の大きさ、数が好みのものとなる。さらに、重合性モノマーを基準にして、成分Aと成分Bの相対量が促進され、本発明のごときトナーの内部構造の形成と二相構造の助長にも大きく貢献する。

【0089】本発明においては、形成された単量体成物粒子が所定粒度を有していることを確認した後に、該粒子を含む水性分散媒体の振搗(例えば55～70℃)を開始して重合反応を進める方法、又は、水性分散媒体の振搗を調整し、洗粒・分散と同時に重合を進める方法等が用いられる。

【0090】単量体成物の重合が終了後、通常の方で(例えばHCl)を用いて)後処理することにより、堅密な形態を有するトナー(重合トナー)が得られる。例えば、生成した単量体成物を含む系にブレンステッド酸を加えて、難水溶性無機分散剤を除去した後、ろ過、デカンターショーン、過分離等の如き適当

16
以下(好ましくは2、5以下)になるよう、HCl等の酸を滴下し、残存する無機分散剤の量をトナーを基準にして0、0.05重量%乃至0、2重量%より好ましくは0、0.1乃至0、2重量%)にすることが好ましい。

【0091】本発明で用いられる重合性無機化合物として得られる重合性無機化合物は、重合性モノマーの良

好ましい、これら荷電制御剤としては、公知のもののうち、重合阻留性・水相移行性の殆ど無いものが用いられる。例えば正荷電制御剤としてニクロシン系染料、トリフェニルメタン系染料、四級アンモニウム塩、アミン系及びポリアミン系化合物等が挙げられ、負荷電制御剤としては、公知のものが使用でき、例えば、カーボンブラック、C.

17
好ましい、これら荷電制御剤としては、公知のものうち、重合阻留性・水相移行性の殆ど無いものが用いられる。例えば正荷電制御剤としてニクロシン系染料、スチレン-メタクリル酸共重合体、スチレン-

メタクリル酸共重合体等が挙げられる。

【0092】本発明で用いられる着色剤としては、公知のものが使用でき、例えば、含金属サリチル酸系化合物、含金属モノアン系染料化合物、スチレン-アクリル酸共重合体、スチレー

ノーメタクリル酸共重合体等が挙げられる。

【0093】本発明で用いられる着色剤としては、公知のものが使用でき、例えば、カーボンブラック、C.

18
好ましい、これら荷電制御剤としては、公知のものうち、重合阻留性・水相移行性の殆ど無いものが用いられる。例えば正荷電制御剤としてニクロシン系染

料化合物、含金属モノアン系染料、スチレー

ノーメタクリル酸共重合体等が挙げられる。

【0094】本発明で用いられる着色剤としては、公知のものが使用でき、例えば、カーボンブラック、C.

19
好ましい、これら荷電制御剤としては、公知のものうち、重合阻留性・水相移行性の殆ど無いものが用いられる。例えば正荷電制御剤としてニクロシン系染

料化合物、スチレン-メタクリル酸共重合体、スチレー

ノーメタクリル酸共重合体等が挙げられる。

【0095】本発明で用いられる着色剤としては、公知のものが使用でき、例えば、カーボンブラック、C.

20
好ましい、これら荷電制御剤としては、公知のものうち、重合阻留性・水相移行性の殆ど無いものが用いられる。例えば正荷電制御剤としてニクロシン系染

料化合物、スチレン-メタクリル酸共重合体、スチレー

(10)

21
好ましい、これら荷電制御剤としては、公知のものうち、重合阻留性・水相移行性の殆ど無いものが用いられる。例えば正荷電制御剤としてニクロシン系染

料化合物、スチレン-メタクリル酸共重合体、スチレー

ノーメタクリル酸共重合体等が挙げられる。

【0096】本発明で用いられる着色剤としては、公知のものが使用でき、例えば、カーボンブラック、C.

22
好ましい、これら荷電制御剤としては、公知のものうち、重合阻留性・水相移行性の殆ど無いものが用いられる。例えば正荷電制御剤としてニクロシン系染

料化合物、スチレン-メタクリル酸共重合体、スチレー

ノーメタクリル酸共重合体等が挙げられる。

【0097】本発明で用いられる着色剤としては、公知のものが使用でき、例えば、カーボンブラック、C.

23
好ましい、これら荷電制御剤としては、公知のものうち、重合阻留性・水相移行性の殆ど無いものが用いられる。例えば正荷電制御剤としてニクロシン系染

料化合物、スチレン-メタクリル酸共重合体、スチレー

ノーメタクリル酸共重合体等が挙げられる。

【0098】上記堅密重合法において、重合温度は40

21
℃以上、好ましくは50～90℃の温度に設定して重合を行なう。

【0099】この時、重合温度のコントロールの方法と

22
して、重合が進行している途中で重合温度をさらに5～

30℃上昇させる方法が好ましい。本発明等では、重合途中で温度を上げることにより、トナー表面の凹凸の度合いを大きくすることができます。また、温度を上げることとは、A相とB相の相分離が促進されることから、A相とB相の相分離も促進させると考えられる。

【0100】上記堅密重合法としては、例えば、2、2'

23
アソビス-(2,4-ジメチルペロニトリル)、2,

2'-アソビスイソブチロニトリル、1,1'-アソビ

24
エチルケトンペルオキシド、ジソプロピルペロニトリル、クメンヒドロペルオキシド、2,4-ジ

クロロベンゾイルペルオキシド、ラウロイルペルオキシ

ドの如き過酸化物系重合開始剤が挙げられる。これら重合開始剤は、重合性单量体を基準にして0、5～20重量%の使用量が好ましい。

【0101】本発明では、單量体单量体を基準にしては、重合性单量体を基準として0、0.01～1.5重量%が良い。

【0102】本発明においては、トナーの帶電性を制御する目的でトナー中に荷電制御剤を添加しておくことが

25
好ましい、これら荷電制御剤としては、公知のものうち、重合阻留性・水相移行性の殆ど無いものが用いられる。例えば正荷電制御剤としてニクロシン系染

料化合物、スチレン-メタクリル酸共重合体、スチレー

ノーメタクリル酸共重合体等が挙げられる。

【0103】本発明で用いられる着色剤としては、公知のものが使用でき、例えば、カーボンブラック、C.

26
好ましい、これら荷電制御剤としては、公知のものうち、重合阻留性・水相移行性の殆ど無いものが用いられる。例えば正荷電制御剤としてニクロシン系染

料化合物、スチレン-メタクリル酸共重合体、スチレー

ノーメタクリル酸共重合体等が挙げられる。

【0104】本発明で用いられる着色剤としては、公知のものが使用でき、例えば、カーボンブラック、C.

27
好ましい、これら荷電制御剤としては、公知のものうち、重合阻留性・水相移行性の殆ど無いものが用いられる。例えば正荷電制御剤としてニクロシン系染

料化合物、スチレン-メタクリル酸共重合体、スチレー

ノーメタクリル酸共重合体等が挙げられる。

【0105】本発明では、トナー粒子中に磁性体を添加してもよいが、これも表面処理を行なうのが好ましい。

【0106】本発明で用いられる各種特性付与剤として添

加してもよいが、トナー粒子中に磁性体を添加す

る。

【0107】本発明では、トナー粒子中に磁性体を添加す

る。

【0108】本発明においては、トナーの帶電性を制御する目的でトナー中に荷電制御剤を添加しておくことが

する。

19 それが好ましい。この添加剤の効率とは、電子顕微鏡における添加剤の表面濃度により求めたその平均粒径をもつたするトナー粒子の表面濃度を目的とした添加剤として定義する。これら特性付与を目的とした添加剤としては、以下のようなものが用いられるが、特に前記のうち限定するものではない。

[10112]また、磁性粒子が交番電界によって運動しているため、1本の磁気ブランの筋も生せず、垂直でかつて均質な現像画像を得ることができる。さらに、磁性粒子が現像コントラストと感光体のナナ空間を移動するだけの交番電界を印加することにより、前述の様な磁性粒子

いい。
比率が
い範囲
合は、研

22
溶液の場合は、被誘導が匂いカプセルを被誘導するトナー粒子と組みキャラスベントしにくく現像が明確に使用される他の現像装置の

(1) 金剛酸化物 (チタン酸ストロチウム、酸化アルミニウム、酸化マグネシウム、酸化クロムなど)、塗化物 (塗化ケイ素など)、炭化物 (炭化ケイ素など)、金属酸カルシウム、無機酸カリウム、硫酸バリウム、金剛石 (ダイヤモンド) など、が母しまい。
(2) 研磨剤としては: 金剛酸化物 (チタン酸ストロチウム、酸化アルミニウム、酸化マグネシウム、酸化クロムなど)、塗化物 (塗化ケイ素など)、金属酸カルシウムなど、が母しまい。
(3) 油脂としては: フッ系系樹脂潤滑油 (フッヒニリテスチアラルオロエチレンなど)、脂肪族金属脂肪酸カルシウムなど、(ステアリン酸亜鉛、ステアリン酸カルシウムなど) な

[01113] ここで、図6及び図7を用いて現象部における一部熟成磁性粒子のならし炎を示す。図6は現象部における磁性粒子の体積比率について説明する。「現象部」とは現像部と照合部(スリーブ)から成るドーム(増像光学系保持体)4へトナー5が転送される部分である。トナー5は現像部において、磁性粒子の飛翔の際に現像部に付着する。さらに、感光部表面に付着した磁性粒子によつて現像部付着部に引き戻され、磁性粒子の感光部への飛翔を防ぐことができる。また、磁性粒子の飛翔が現像部に留まっている場合には、磁性粒子の飛翔の際に現像部が一部熟成磁性粒子のならし炎となる。

り、ベガスがある。の上記する。

[0108] これら添加剤は、トナー-100重量部に対し、0.1～1.0重量部(好ましくは0.1～0.5重量部)が用いられるのが良い。これらの添加剤は单独で用いても、又、複数併用しても良い。

[0109] 本発明のトナーは、その表面に複数の凹部を有するトナー-粒子表面形状の例を図11に示す。このような複数の凹部により、キャリア及びスリーブの汚染を防ぐ効果がある。さらに、トナー-粒子表面に凹部があることによって、荷電部が改良される。

「体積比率」とはこの現象部の容積に対するその中に存在する活性粒子6の占める体積の百分率である。また、この現象部の容積、上記現象部においてはごく微量の本実験及び考察の結果、上記現象部においてはこの実験及び考察が重要な影響を有すること、及びこれを1.0%未満では、現象部濃度の低下によって現象部の活性粒子6の占める割合が増加すること、スリーブゴーストが発生すること、スリーブ一面を閉鎖する現象部の間に現象部活性粒子6が存在する部分としない部分との間に現象部活性粒子6が存在すること、スリーブ表面に形成される現象部表面の活性粒子6が全量燃焼しないことなどを見出した。1.0%未満では、現象部濃度の低下によって現象部の活性粒子6の占める割合が増加すること、スリーブゴーストが認められること、スリーブ一面を閉鎖する現象部の間に現象部活性粒子6が存在する部分としない部分との間に現象部活性粒子6が存在すること、スリーブ表面に形成される現象部表面の活性粒子6が全量燃焼しないことなどを見出した。一方、4.5%を超えると、スリーブ一面を閉鎖する現象部の間に現象部活性粒子6が存在する部分としない部分との間に現象部活性粒子6が存在すること、カブリが発生すること、などの点で好ましい現象が得られる。

[0.1 (%) / (M) / 100 で求め
積当たる現像剤の割合を示す。上記の割合は、現像剤の濃度を100%とし、

[10.1.14] 例に、本説明では体積比率の増加あるいは減少量にしたがって画質が世間に劣化または増加するので、1.0～4.5%の範囲で十分な画像品質が得ら
れなく、1.0%未満でも4.5%を越えてても、画質低下が発生
し、しかもこの画質が十分な上記基準の範囲ではスリーブゴーストもカブリも形成しないという実験に基づくものと思われる。前者の画質低下は良性特性によるものである。後者は悪性粒子の存在量が大きくなつてスリーブ表面を開放できなくなり、スリーブ表面からのトナー供給量が大幅に減少することから生ずると考えられる。

[10.1.15] また、1.0%未満では、紙画像の表面現れ性に
より、画質品質の低下が顕著である。逆に4.5%を越え

が挿く、性粒子を与性粒子、れる磁盤%以下が好者が好以下が
【01
が20%以下】とい。こ

50
相持体表面から飛用させて現像するために現像效率が極めて高くなる。従つて、現像剤の塗布量も比較的少量で済み、現像画像の解像力が高まる。また、現像效率が高いため現像粗粒体と感光紙の相対速度をほぼ同一とすることができる所以であり、一方が速度をつけることでじるべくすることが可能である。現像剤を含む紙は、さらに相対速度をつけて現像する現像剤と現像する紙とに分離するので早い。

[10-1-6] そして、磁性粒子の存在が 10 % に近い場合、通常の一樣の透視画像（ペタ風）の再現時に、その一部分が発生する場合（特別観察下時）がある。これが発生しない（正常比較撮影）ことが正常なので、これらの問題がある場合は、必ずこの一部として付加して行くために生じる転写、定着の問題の一部として付加して行くために生じる転写、定着の問題がある。

一補給の結果のないた、ト車が下ら、粒り、キ

12

21

22

22

【0122】二成分現像剤の場合、銀部が重いカーバセト酸銀は、特に濃度を有し、かつ凹面を被覆するトナー粒子と組み合わせることによって、キャラクスペントしにくい現像剤を好ましく開発できる。

（光ドーム）であり、像盤形状は図示しない電子写真プロセス手段または静電記録手段により成される。2は現像剤相持体（現像剤スリーブ）であり、アルミニウムあるいはステンレスの非磁性スリーブから成る。かかる現像剤相持体2は、アルミニウム、ステンレスの相持をそのまま用いてよいが、好ましくはその表面をグラスビード等を吹きつけて均一に荒らしたものや、鏡面処理したもの、あるいは樹脂等でコートしたもののが良い。現像剤相持体2はホバーパー23に取扱されており、供給ローラー24によって現像剤相持体2上へ供給される。供給ローラー24はがリウラン・ファーマー等の発泡剤より成っており、現像剤相持体2に対して、限または逆方向に0度ない

[0124] 現像剤粗特体 2 上に供給されて現像剤は、現像剤粗特体 2 によって均一かつ薄層に塗布される。現像剤粗特体 2 と現像剤粗特体 2 との当接圧力は、ヘリーフ母線方向の絶対圧として 3 ~ 2.5 MPa である。当接圧力は、ヘリーフ母線方向の均一塗布が困難となり、トナーの帶電量分布がプロードになりカブリや飛散の原因となる。また、当接圧力が 2.5 MPa を超えると、現像剤に大きな圧力がかかる。

(13)

23

熱体は従来の熱ローラーに比べてその熱容量が小さく、構造の加熱部を有するもので、加熱部の最高温度は100～300°Cであることが好ましい。さらに、加熱体が圧縮材の間に位置するフィルムは、厚さ1～100μmの耐熱性のシートであることが好ましく、これら熱シートとしては、耐熱性の高い、ポリエチレン、PET(ポリエチレンレバーティ)、PFA(テトラフルオロアルキルビニルエーテル共重合体)、PTFE(ポリテトラフルオロエチレン)、ポリミド、ポリアミド等のポリマーシートとポリマーシートから構成されたラミネートシートが用いられる。

[0127] 本発明によると、フィルムの燃焼としては、これら耐熱性シートが難燃型層及びまたは低燃焼層を有していることである。また、フィルムの燃焼材に圧接する面の表面特性としては、30dynes/cm以下の屈曲抵抗強度を有しかつ1.0Ω/cm以下の表面電気抵抗を有することが好ましい。

[0128] 本発明に適用されるフィルムとしては、ポリミド、ポリエーテルミド、PES、PA等の耐熱材料を加熱体支持面として、少なくとも表面当接面側にPTFE、PAF等の離界表面強度30dynes/cm以下の接着樹脂中に導電材を添付分散させ、表面電気抵抗として1.0Ω/cm以下の値を有する低燃焼難燃型層を有してなる多層コートフィルムがより好ましく使用される。本発明で好ましく使用される表面電気抵抗を制御する導電材料としてはカーボンブラック、グラファイト、無機酸化物等がある。

[0129] 本発明の加熱定着方法に用いるフィルムの記載材に正压する面の離界表面強度が3.0dynes/cmを上回る場合、トナーがフィルム面に付着する、いやゆるオフセット現象が顕著となる。また、表面電気抵抗が1.0Ω/cmを上回る場合、フィルム面に静電的にトナーが付着してしまる静電オフセット現象が顕著となる。尚、本発明における表面電気抵抗の測定方法は、JIS規格K6911に準ずる。

[0130] 本発明における記載材に圧接する面の離界表面は、表面張力の異なる種々の有機液体(炭化水素系その他)がフィルム表面で示す接触角θを測定し、Zismanプロットを行なうことにより求めた。

[0131] 以下、添付樹脂面に基づいて、本発明の好ましい加熱定着装置を説明する。これは本発明をなんら限定するものではない。図9に、本実施例の定着装置の構造図を示す。

[0132] 36は装置に固定支持された低燃焼量銀状加熱体であって、一例として厚み1.0mm、巾10mm、長手長240mmのアルミニウム基板37に抵抗材料38を巾1.0mmに施工したもので長手方向端により通電される。通電はDC100Vの周波20msのバルス状波形で検温探子39によりコントロールされた

25

所望の温度、エネルギー放出量に応じたバルスをそのバルス巾を変化させて与える。バルス巾は0.5ms～5msとなる。この様にエネルギー、温度制御された加熱体3.6に当接して、図中矢印方向に定着フィルム30は移動する。この定着フィルムとしては例えば厚み20μmの耐熱フィルム、例えば加熱体当接面にてポリミド、イミド、導電樹脂にPTFE、導電材としてカーボンブラックを添加した難燃型層を1.0μmコードしたエンジレスフィルムである。このフィルムの記載材に圧接する面の離界表面強度は20dynes/cmであり、表面電気抵抗は1×10⁶Ω/cm²であった。

一般的には定着厚は100μmより好ましくは40μm未満である。

[0133] フィルム運動は、駆動ローラー31と運動ローラー32による駆動及び tensionにより、矢印方向にシカく移動する。3.3はシリコーンゴム等の難燃性の良いゴム弾性層を有する加熱ローラーで、絞正4～20Kでフィルムを介して加熱体を加压し、フィルムと圧接する。転写材34上の未定着トナー35は入口ガイド3.6により定着部に導かれ、上述の加熱により定着像を得るのである。

[0134] 以上はエンドレスベルトで説明したが、図1.0の如く、シート通り出し軸47及び巻取り軸48を使用し、定着フィルム4.0は有端のフィルムであっても良い。また、画像形成装置としては複写機、プリンタ、ファクシミリ等のトナーを用いて画像を形成する装置の定着装置に適用するものである。

[0135] 低燃焼量銀加熱体3.6において、検温探子3.9で検出された温度がT₁の場合、添付材料3.8に対向するフィルム3.0の表面温度T₂はT₁よりも約10～30°C低い。また、フィルム3.0がトナー定着面より剝離する部分におけるフィルム表面温度T₃は前記温度T₂とほぼ等しい温度である。

[0136] 次に、本発明における粒度分布測定について述べる。

[0137] 測定装置としてはコールターカウンターT-A-11型(コールター社製)を用い、個数平均分布、体積平均分布を出力するインターフェース(日科機製)及びCX-1バーンナルコンピュータ(キヤノン製)を接続し電解液は1極性化ナトリウムを用いて1%NaCl水溶液を調製する。

[0138] 測定法としては前記電解水溶液1.0～1.5ml中に分散剤として界面活性剤、好ましくはアルキルベンゼンスルホン酸塩を0.1～5ml加え、さらに測定試料を0.5～5.0mlを加える。試料を懸濁した電解液は、超音波分散器で約1～3分間分散処理を行い、前記コールターカウンター-TA-11型により、アパチャードとして100μmアパチャードを用いて2～40μmの粒子の粒度分布を測定して体積平均分布、個数平均分布を求める。

[0139] 36は装置に固定支持された低燃焼量銀状加熱体であって、一例として厚み1.0mm、巾10mm、長手長240mmのアルミニウム基板37に抵抗材料38を巾1.0mmに施工したもので長手方向端により通電される。通電はDC100Vの周波20msのバルス状波形で検温探子39によりコントロールされた

(14)

26

[0139] これら求めめた体積平均分布、個数平均分布により、重量平均粒径(D₄)を得る。

[0140] 次に、本発明におけるワックスの如き低燃焼点の融点の測定は、DSC-C7(ハイキシャルマ一型)を用いて昇温速度10°C/minで行い、1回目の昇温時のDSCカープにおいて、最大の吸熱を示すべきの頂点の温度を、ワックスの融点とする。

[0141] 本発明におけるトナーの溶融挙動の測定は、萬葉式フローテスター(島津フローテスターCFT-500型)を用いる。加熱正方形器を用いて成形した直後1.0gの試料を昇温速度5.0°C/minでプランジャーにより20kgfの荷重をかけ直径1mm、長さ1mmのノズルより押し出すようにし、これによりフローテスターのブランジャー一様下皿を測定した。この時、フローテスターのブランジャー一様下皿一層曲線の試料流出開始点における温度を流動開始温度とする。

[0142] 本発明における分子量測定方法を以下に示す。

[0143] (1) サンプル調製

i) 構造試料
構造試料として、次に示した市販の標準ポリスチレンを用いる。

[0144] [外1] 分子量 メーカー

8.	4.2×1.0 ⁴	T [*]
2.	7×1.0 ⁴	W ^{**}
1.	2×1.0 ⁴	W
7.	7.5×1.0 ⁴	T
4.	7×1.0 ⁴	W
2.	0×1.0 ⁴	W
3.	5×1.0 ⁴	W
1.	5×1.0 ⁴	W

[0145] (2) GPC
装置としてウォーターズ社、150°C ALC/GPC[†]を用い、以下の条件下で測定した。

[0149] i) 溶媒 THF(キシダ化学製 特級)
ii) カラム ショーデックスマ-802, A-80
iii) 温度 28°C
iv) 流速 1.0ml/min
v) 注入量 0.5ml
vi) 排出器 RI
(3) GPCデータ処理法
i) 檢査器
① 標準試料のクロマトグラムをとりピーク時の保持時間とし、ピーカが分かれている時はメソビックの時間とする。
② 標準試料の分子量とピークの保持時間より検査器を引く。

[0150] ② 標準試料の分子量とピークの保持時間より検査器を引く。

[0151] i) 未知試料
① 未知試料のクロマトグラムをとどりその保持時間とし、ピーカが分かれている時はメソビックの時間とする。
② 試料約1.00gを0.1gの折まで計りとる。
2. 錠は、1.00メッシュから400メッシュの標準試料(以下群といふ)を用い、上から1.00, 1.45, 2.00, 2.50, 3.50, 4.00の大ささの順に積み重ねて受け皿を置き、試料は一番上の群に入れてふたをする。
3. これを振動機によって水平旋回数毎分285±6

so 3. これを振動機によって水平旋回数毎分285±6

(15)

27

回、衝動回数毎分 1.5 ± 1.0 回で 1.5 分間ふるう。

4. ふるった後、各部及び受け皿内の粉末を 0. 1 g の分析まで計り取る。

5. 重量百分率で小数部 2 位まで算出し、JIS-S-2-8

4.01 によつ少數部 1 位まで求めめる。

[0153] ただし、筋の棒の寸法は前面から上の内径が 2.0 mm、上面から前面までの深さが 4.5 mm であること。

[0154] 各部分の試料の重量の総和は、始め取った試料の重量の 9.9%以下であつてはならないこと。また、平均粒径は上述の粒度分布測定より、下式に従つて求める。

$$\text{平均粒径 } (\mu\text{m}) = 1 / 100 \times ((1.00 \text{ メッシュ} \text{ 粒の質量}) \times 1.2$$

2 + (2.00 メッシュの質量) × 9.0 + (2.50 メッシュの質量) × 6.8 + (3.50 メッシュの質量) × 5.2 + (4.00 メッシュの質量) × 3.8 + (全試料通量) × 1.7]

[0155] [実施例] 以下、実施例に基づいて、本発明を具体的に説明する。

[0156] 実施例 1 イオン交換水 7.0 g 重畳部に 0. 1M-Na₃PO₄ 水溶液 4.5 1 重畳部を投入し 60℃に加温した後、TK 式ホモミキサー（特殊樹化工業製）を用いて 12000 r.p.m. にて攪拌した。これに 1. 0M-CaCl₂ 水溶液 6.7 1 重畳部を徐々に添加し、C_aJ (PO₄)₂ を含む分散焼成物を得た。

・ステレン 170 1 重畳部

・2-エチルヘキシルアクリレート 30 1 重畳部

・ハブフィンワックス (m. p. 75℃) 60 1 重畳部

・C. I. ピメントブルー 15 : 3 1 重畳部

・ステレン-メタクリル酸-メタクリル酸-チル共重合体 (M_w = 5. 1 万, M_w/N_w = 3. 0, 酸価 70)

1 重畳部

・ジ-tert-ブチルサリチル酸金属化合物 3 重畳部

[0157] 上記材料のうち、C. I. ピメントブルー 1.5 : 3 とジ-tert-ブチルサリチル酸金属化合物とステレンだけをエバライマーで（柱原製作所製）

を用いて予備混合肥を行つた。次に、上記材料の全てを 60℃に加温し、溶解、分散して並畳体組成物を調製した。

さらに、60℃に保持しながら、重合性開始剤ジメチル 2, 2'-アノビスイソブチレート 1.0 1 重畳部を加えて溶解し、重合性単體組成物を調製した。

[0158] TK ホモミキサーのフラスコ中で調製した分散焼成体に、上記単體組成物を投入した。60℃で窓

糊密固致した TK ホモミキサーを用いて、10000 r.p.m. で 20 分間攪拌し、並畳体組成物を溶融した。その後、パトル搅拌翼で搅拌しつつ 60℃で 3 時間反応させ

た。

[0159] 重畳部が格子後、反応系を冷却し、5 N の塩酸 2.7 1 重畳部を加えてパトル搅拌翼でさらに 2 時間搅拌し、C_aJ (PO₄)₂ の溶解を停止した後、槽温、水洗を数回繰り返して、最後に乾燥することにより、塩酸重畳法により生成したトナーを得た。

[0160] 塩酸 X 線にてトナー表面に残存する C 和 (PO₄)₂ の量を定量したところ、トナーに対して 0.5 重量%であった。

[0161] 1 重畳トナーを用いて画出したところ、高溫高圧下において現像剤の流动性が極端に悪く、画出を途中で中断した。また、低温低圧下においても疊帯電量が低く、得られたトナー画像はカブリの多いがさ

れたところ、ワックスを主体とする相はトナー粒子断面積の 1.0% に満たなかった。結果を表 2 に示す。

[0162] 実施例 1 と同様に塩酸重畳法を行つて、C_aJ (PO₄)₂ の溶解を停止した後処理を行わないと除いて実施例 1 と同様に塩酸重畳を行つて、トナーに対する C 和 (PO₄)₂ の量を定量したところ、トナーに対して 0.5 重量%であった。

[0163] 1 重畳トナーを用いて画出したところ、高溫高圧下において現像剤の流动性が極端に悪く、画出を途中で中断した。また、低温低圧下においても疊帯電量が低く、得られたトナー画像はカブリの多いがさ

れたところ、ワックスを主体とする相はトナー粒子断面積の 1.0% に満たなかった。結果を表 2 に示す。

[0164] 実施例 2～11 と同様にして、処方を表 1 に記載の如く変更し、各種トナーを製造し、その評価を行つた。

[0165] 実施例 1 2 転合反応温度を 60℃とした以外は実施例 1 と同様にしてトナーを製造した。結果を表 1 に示す。

[0166] 実施例 1 と同様に塩酸重畳法を行つて、トナー粒子断面積の 4.5% を超えていた。結果を表 2 に示す。

[0167] 実施例 2～6, 8 及び 9 と同様に塩酸重畳法を行つて、トナーを製造し、その評価を行つた。結果を表 2 に示す。

[0168] 実施例 7 と同様に塩酸重畳法を行つて、トナーを製造し、その評価を行つた。結果を表 2 に示す。

[0169] 実施例 1 と同様に塩酸重畳法を行つて、トナーを製造した。結果を表 2 に示す。

(16)

29

焼成してトナーを製造した。トナー粒子の断面を観察したところ、ワックスを主体とする相はトナー粒子断面積の 1.0% に満たなかった。結果を表 2 に示す。

[0170] 実施例 1 と同様に塩酸重畳法を行つて、トナーに対する C 和 (PO₄)₂ の量を定量したところ、トナーに対して 0.5 重量% であった。

[0171] 実施例 1 と同様に塩酸重畳を行つて、トナーを除いて、これを水 1.200 m³/g 1 重畳部に添加し、水系分散焼成体を得た。得られた水系分散焼成体を使用することを試みた。得られた水系分散焼成体を用いて、塩酸 X 線にて、コロイダルシリカを除去した後、槽温、水洗を数回繰り返し乾燥してトナーを得た。結果を表 2 に示す。

[0172] 実施例 1 と同様に塩酸重畳を行つて、トナーに対する C 和 (PO₄)₂ の量を定量したところ、トナーに対して 0.5 重量% であった。

[0173] 実施例 1 と同様に塩酸重畳法を行つて、トナーを除いて、塩酸 X 線にてトナー表面に残存する C 和 (PO₄)₂ の量を定量したところ、トナーに対して 0.5 重量% であった。

[0174] 実施例 1 と同様に塩酸重畳法を行つて、トナーを除いて、塩酸 X 線にてトナー表面に残存する C 和 (PO₄)₂ の量を定量したところ、トナーに対して 0.5 重量% であった。

[0175] 実施例 1 と同様に塩酸重畳法を行つて、トナーを除いて、塩酸 X 線にてトナー表面に残存する C 和 (PO₄)₂ の量を定量したところ、トナーに対して 0.5 重量% であった。

[0176] 実施例 1 と同様に塩酸重畳法を行つて、トナーを除いて、塩酸 X 線にてトナー表面に残存する C 和 (PO₄)₂ の量を定量したところ、トナーに対して 0.5 重量% であった。

[0177] 実施例 1 と同様に塩酸重畳法を行つて、トナーを除いて、塩酸 X 線にてトナー表面に残存する C 和 (PO₄)₂ の量を定量したところ、トナーに対して 0.5 重量% であった。

[0178] 実施例 1 と同様に塩酸重畳法を行つて、トナーを除いて、塩酸 X 線にてトナー表面に残存する C 和 (PO₄)₂ の量を定量したところ、トナーに対して 0.5 重量% であった。

[0179] 実施例 1 と同様に塩酸重畳法を行つて、トナーを除いて、塩酸 X 線にてトナー表面に残存する C 和 (PO₄)₂ の量を定量したところ、トナーに対して 0.5 重量% であった。

[0180] 実施例 1 と同様に塩酸重畳法を行つて、トナーを除いて、塩酸 X 線にてトナー表面に残存する C 和 (PO₄)₂ の量を定量したところ、トナーに対して 0.5 重量% であった。

[0181] 実施例 1 と同様に塩酸重畳法を行つて、トナーを除いて、塩酸 X 線にてトナー表面に残存する C 和 (PO₄)₂ の量を定量したところ、トナーに対して 0.5 重量% であった。

[0182] 実施例 1 と同様に塩酸重畳法を行つて、トナーを除いて、塩酸 X 線にてトナー表面に残存する C 和 (PO₄)₂ の量を定量したところ、トナーに対して 0.5 重量% であった。

[0183] 実施例 1 と同様に塩酸重畳法を行つて、トナーを除いて、塩酸 X 線にてトナー表面に残存する C 和 (PO₄)₂ の量を定量したところ、トナーに対して 0.5 重量% であった。

[0184] 実施例 1 と同様に塩酸重畳法を行つて、トナーを除いて、塩酸 X 線にてトナー表面に残存する C 和 (PO₄)₂ の量を定量したところ、トナーに対して 0.5 重量% であった。

[0185] 実施例 1 と同様に塩酸重畳法を行つて、トナーを除いて、塩酸 X 線にてトナー表面に残存する C 和 (PO₄)₂ の量を定量したところ、トナーに対して 0.5 重量% であった。

[0186] 実施例 1 と同様に塩酸重畳法を行つて、トナーを除いて、塩酸 X 線にてトナー表面に残存する C 和 (PO₄)₂ の量を定量したところ、トナーに対して 0.5 重量% であった。

[0187] 実施例 1 と同様に塩酸重畳法を行つて、トナーを除いて、塩酸 X 線にてトナー表面に残存する C 和 (PO₄)₂ の量を定量したところ、トナーに対して 0.5 重量% であった。

[0188] 実施例 1 と同様に塩酸重畳法を行つて、トナーを除いて、塩酸 X 線にてトナー表面に残存する C 和 (PO₄)₂ の量を定量したところ、トナーに対して 0.5 重量% であった。

[0189] 実施例 1 と同様に塩酸重畳法を行つて、トナーを除いて、塩酸 X 線にてトナー表面に残存する C 和 (PO₄)₂ の量を定量したところ、トナーに対して 0.5 重量% であった。

[0190] 実施例 1 と同様に塩酸重畳法を行つて、トナーを除いて、塩酸 X 線にてトナー表面に残存する C 和 (PO₄)₂ の量を定量したところ、トナーに対して 0.5 重量% であった。

[0191] 実施例 1 と同様に塩酸重畳法を行つて、トナーを除いて、塩酸 X 線にてトナー表面に残存する C 和 (PO₄)₂ の量を定量したところ、トナーに対して 0.5 重量% であった。

[0192] 実施例 1 と同様に塩酸重畳法を行つて、トナーを除いて、塩酸 X 線にてトナー表面に残存する C 和 (PO₄)₂ の量を定量したところ、トナーに対して 0.5 重量% であった。

[0193] 実施例 1 と同様に塩酸重畳法を行つて、トナーを除いて、塩酸 X 線にてトナー表面に残存する C 和 (PO₄)₂ の量を定量したところ、トナーに対して 0.5 重量% であった。

[0194] 実施例 1 と同様に塩酸重畳法を行つて、トナーを除いて、塩酸 X 線にてトナー表面に残存する C 和 (PO₄)₂ の量を定量したところ、トナーに対して 0.5 重量% であった。

[0195] 実施例 1 と同様に塩酸重畳法を行つて、トナーを除いて、塩酸 X 線にてトナー表面に残存する C 和 (PO₄)₂ の量を定量したところ、トナーに対して 0.5 重量% であった。

[0196] 実施例 1 と同様に塩酸重畳法を行つて、トナーを除いて、塩酸 X 線にてトナー表面に残存する C 和 (PO₄)₂ の量を定量したところ、トナーに対して 0.5 重量% であった。

[0197] 実施例 1 と同様に塩酸重畳法を行つて、トナーを除いて、塩酸 X 線にてトナー表面に残存する C 和 (PO₄)₂ の量を定量したところ、トナーに対して 0.5 重量% であった。

[0198] 実施例 1 と同様に塩酸重畳法を行つて、トナーを除いて、塩酸 X 線にてトナー表面に残存する C 和 (PO₄)₂ の量を定量したところ、トナーに対して 0.5 重量% であった。

[0199] 実施例 1 と同様に塩酸重畳法を行つて、トナーを除いて、塩酸 X 線にてトナー表面に残存する C 和 (PO₄)₂ の量を定量したところ、トナーに対して 0.5 重量% であった。

[0200] 実施例 1 と同様に塩酸重畳法を行つて、トナーを除いて、塩酸 X 線にてトナー表面に残存する C 和 (PO₄)₂ の量を定量したところ、トナーに対して 0.5 重量% であった。

[0201] 実施例 1 と同様に塩酸重畳法を行つて、トナーを除いて、塩酸 X 線にてトナー表面に残存する C 和 (PO₄)₂ の量を定量したところ、トナーに対して 0.5 重量% であった。

[0202] 実施例 1 と同様に塩酸重畳法を行つて、トナーを除いて、塩酸 X 線にてトナー表面に残存する C 和 (PO₄)₂ の量を定量したところ、トナーに対して 0.5 重量% であった。

[0203] 実施例 1 と同様に塩酸重畳法を行つて、トナーを除いて、塩酸 X 線にてトナー表面に残存する C 和 (PO₄)₂ の量を定量したところ、トナーに対して 0.5 重量% であった。

[0204] 実施例 1 と同様に塩酸重畳法を行つて、トナーを除いて、塩酸 X 線にてトナー表面に残存する C 和 (PO₄)₂ の量を定量したところ、トナーに対して 0.5 重量% であった。

[0205] 実施例 1 と同様に塩酸重畳法を行つて、トナーを除いて、塩酸 X 線にてトナー表面に残存する C 和 (PO₄)₂ の量を定量したところ、トナーに対して 0.5 重量% であった。

[0206] 実施例 1 と同様に塩酸重畳法を行つて、トナーを除いて、塩酸 X 線にてトナー表面に残存する C 和 (PO₄)₂ の量を定量したところ、トナーに対して 0.5 重量% であった。

[0207] 実施例 1 と同様に塩酸重畳法を行つて、トナーを除いて、塩酸 X 線にてトナー表面に残存する C 和 (PO₄)₂ の量を定量したところ、トナーに対して 0.5 重量% であった。

[0208] 実施例 1 と同様に塩酸重畳法を行つて、トナーを除いて、塩酸 X 線にてトナー表面に残存する C 和 (PO₄)₂ の量を定量したところ、トナーに対して 0.5 重量% であった。

[0209] 実施例 1 と同様に塩酸重畳法を行つて、トナーを除いて、塩酸 X 線にてトナー表面に残存する C 和 (PO₄)₂ の量を定量したところ、トナーに対して 0.5 重量% であった。

[0210] 実施例 1 と同様に塩酸重畳法を行つて、トナーを除いて、塩酸 X 線にてトナー表面に残存する C 和 (PO₄)₂ の量を定量したところ、トナーに対して 0.5 重量% であった。

[0211] 実施例 1 と同様に塩酸重畳法を行つて、トナーを除いて、塩酸 X 線にてトナー表面に残存する C 和 (PO₄)₂ の量を定量したところ、トナーに対して 0.5 重量% であった。

[0212] 実施例 1 と同様に塩酸重畳法を行つて、トナーを除いて、塩酸 X 線にてトナー表面に残存する C 和 (PO₄)₂ の量を定量したところ、トナーに対して 0.5 重量% であった。

[0213] 実施例 1 と同様に塩酸重畳法を行つて、トナーを除いて、塩酸 X 線にてトナー表面に残存する C 和 (PO₄)₂ の量を定量したところ、トナーに対して 0.5 重量% であった。

[0214] 実施例 1 と同様に塩酸重畳法を行つて、トナーを除いて、塩酸 X 線にてトナー表面に残存する C 和 (PO₄)₂ の量を定量したところ、トナーに対して 0.5 重量% であった。

[0215] 実施例 1 と同様に塩酸重畳法を行つて、トナーを除いて、塩酸 X 線にてトナー表面に残存する C 和 (PO₄)₂ の量を定量したところ、トナーに対して 0.5 重量% であった。

[0216] 実施例 1 と同様に塩酸重畳法を行つて、トナーを除いて、塩酸 X 線にてトナー表面に残存する C 和 (PO₄)₂ の量を定量したところ、トナーに対して 0.5 重量% であった。

[0217] 実施例 1 と同様に塩酸重畳法を行つて、トナーを除いて、塩酸 X 線にてトナー表面に残存する C 和 (PO₄)₂ の量を定量したところ、トナーに対して 0.5 重量% であった。

[0218] 実施例 1 と同様に塩酸重畳法を行つて、トナーを除いて、塩酸 X 線にてトナー表面に残存する C 和 (PO₄)₂ の量を定量したところ、トナーに対して 0.5 重量% であった。

[0219] 実施例 1 と同様に塩酸重畳法を行つて、トナーを除いて、塩酸 X 線にてトナー表面に残存する C 和 (PO₄)₂ の量を定量したところ、トナーに対して 0.5 重量% であった。

[0220] 実施例 1 と同様に塩酸重畳法を行つて、トナーを除いて、塩酸 X 線にてトナー表面に残存する C 和 (PO₄)₂ の量を定量したところ、トナーに対して 0.5 重量% であった。

[0221] 実施例 1 と同様に塩酸重畳法を行つて、トナーを除いて、塩酸 X 線にてトナー表面に残存する C 和 (PO₄)₂ の量を定量したところ、トナーに対して 0.5 重量% であった。

[0222] 実施例 1 と同様に塩酸重畳法を行つて、トナーを除いて、塩酸 X 線にてトナー表面に残存する C 和 (PO₄)₂ の量を定量したところ、トナーに対して 0.5 重量% であった。

[0223] 実施例 1 と同様に塩酸重畳法を行つて、トナーを除いて、塩酸 X 線にてトナー表面に残存する C 和 (PO₄)₂ の量を定量したところ、トナーに対して 0.5 重量% であった。

[0224] 実施例 1 と同様に塩酸重畳法を行つて、トナーを除いて、塩酸 X 線にてトナー表面に残存する C 和 (PO₄)₂ の量を定量したところ、トナーに対して 0.5 重量% であった。

[0225] 実施例 1 と同様に塩酸重畳法を行つて、トナーを除いて、塩酸 X 線にてトナー表面に残存する C 和 (PO₄)₂ の量を定量したところ、トナーに対して 0.5 重量% であった。

[0226] 実施例 1 と同様に塩酸重畳法を行つて、トナーを除いて、塩酸 X 線にてトナー表面に残存する C 和 (PO₄)₂ の量を定量したところ、トナーに対して 0.5 重量% であった。

[0227] 実施例 1 と同様に塩酸重畳法を行つて、トナーを除いて、塩酸 X 線にてトナー表面に残存する C 和 (PO₄)₂ の量を定量したところ、トナーに対して 0.5 重量% であった。

[0228] 実施例 1 と同様に塩酸重畳法を行つて、トナーを除いて、塩酸 X 線にてトナー表面に残存する C 和 (PO₄)₂ の量を定量したところ、トナーに対して 0.5 重量% であった。

[0229] 実施例 1 と同様に塩酸重畳法を行つて、トナーを除いて、塩酸 X 線にてトナー表面に残存する C 和 (PO₄)₂ の量を定量したところ、トナーに対して 0.5 重量% であった。

[0230] 実施例 1 と同様に塩酸重畳法を行つて、トナーを除いて、塩酸 X 線にてトナー表面に残存する C 和 (PO₄)₂ の量を定量したところ、トナーに対して 0.5 重量% であった。

[0231] 実施例 1 と同様に塩酸重畳法を行つて、トナーを除いて、塩酸 X 線にてトナー表面に残存する C 和 (PO₄)₂ の量を定量したところ、トナーに対して 0.5 重量% であった。

[0232] 実施例 1 と同様に塩酸重畳法を行つて、トナーを除いて、塩酸 X 線にてトナー表面に残存する C 和 (PO₄)₂ の量を定量したところ、トナーに対して 0.5 重量% であった。

[0233] 実施例 1 と同様に塩酸重畳法を行つて、トナーを除いて、塩酸 X 線にてトナー表面に残存する C 和 (PO₄)₂ の量を定量したところ、トナーに対して 0.5 重量% であった。

[0234] 実施例 1 と同様に塩酸重畳法を行つて、トナーを除いて、塩酸 X 線にてトナー表面に残存する C 和 (PO₄)₂ の量を定量したところ、トナーに対して 0.5 重量% であった。

[0235] 実施例 1 と同様に塩酸重畳法を行つて、トナーを除いて、塩酸 X 線にてトナー表面に残存する C 和 (PO₄)₂ の量を定量したところ、トナーに対して 0.5 重量% であった。

[0236] 実施例 1 と同様に塩酸重畳法を行つて、トナーを除いて、塩酸 X 線にてトナー表面に残存する C 和 (PO

(17)

実験例	Mw	Mw/Mn	酸量	量	溶解度	回分有無	R/t	L/2×t	溶解度分布	分子量分布	定着性	耐久性	耐性試験			
													耐候性	耐水性	耐油性	耐アルカリ性
1	5.1万	3.0	70 mg/g	5 部	30 部	○	1.10	1.20	○	○	○	○	△	○	△	△
2	102	7.0	50 mg/g	5 部	20 部	○	1.05	1.18	○	○	○	○	△	○	○	△
3	102	4.5	50 mg/g	5 部	20 部	○	1.08	1.18	△	○	○	○	△	○	○	△
4	20	4.5	50 mg/g	5 部	20 部	○	1.06	1.18	△	○	○	○	△	○	○	△
5	102	4.5	25 mg/g	5 部	20 部	○	1.08	1.19	○	○	○	○	△	○	○	△
6	20	4.5	45 mg/g	50 mg/g	20 部	○	1.03	1.03	○	○	○	○	△	○	○	△
7	15.1	4.5	50 mg/g	5 部	20 部	△	1.06	1.10	△	○	○	○	△	○	○	△
8	5.1	3.0	70 mg/g	5 部	20 部	○	1.08	1.08	△	○	○	○	△	○	○	△
9	5.1	3.0	70 mg/g	5 部	8 部	○	1.09	1.15	○	○	○	○	△	○	○	△
10	5.1	3.0	70 mg/g	5 部	40 部	○	1.10	1.20	○	○	○	○	△	○	○	△
11	5.1	3.0	70 mg/g	10 部	30 部	○	1.05	1.11	○	○	○	○	△	○	○	△
12	5.1	3.0	70 mg/g	5 部	30 部	△	1.11	1.21	△	○	○	○	△	○	○	△

表 1

[0113]

[表2]

【0114】実施例13
イオン交換水70.9gに0.1M-Na₃PO₄水溶液45.1gを投入し60℃に加温した後、TK式ホモミキサ（半蔵機化工業製）を用いて12000 rpmにて搅拌した。これに1.0M-CaCl₂水溶液67.7gを徐々に添加し、Ca₃(PO₄)₂を含む分散懸液を得た。

- ・ステレン 170重量部
- ・2エチルヘキシルアクリレート 30重量部
- ・ジ-tert-ブチルシリカル酸金属性化合物 3重量部

【0115】上記材料のうち、C. 1. ヒグメントブルー15:3 10g重量部
・C. 1. ヒグメントブルー15:3 10g重量部
・スチレン-メタクリル酸-メタクリル酸メチル共重合体 (Mw=5万, Mw/Mn=2.5, 残留50%) 5重量部
・ジ-tert-ブチルシリカル酸金属性化合物 3重量部

- 60 -15:3ジ-tert-ブチルシリカル酸金屬化合物

(19)

36

(20)

37

38

物とスチレンだけをエバライダー（佳原製作所製）を用いて予備混合を行った。次に、上記材料全てを10℃に加熱し、溶媒、分散して出盤体混合物とした。さらに、60℃に保持しながら、開始剤ジメチル2,2'-アシソイソブチレート10gを加えて溶解し、出盤体粗粉を調製した。

[0116] 前記がモミキサーの21フラスコ中で調製した分散焼成灰に、上記出盤体混合物を投入した。60℃で蓋密閉圧気としたTKホモミキサーを用いて、10000 rpmで20分間搅拌し、出盤体粗粉を溶解した。

その後、パドル搅拌翼で搅拌しつつ60℃で3時間反させた後、80℃で10時間搅拌させた。

[0117] 上記トナーを用いて、5NのHClを13.5g加えて、パドル搅拌翼で2.4時間搅拌して、C₄₃(PO₄)₂を溶解することを除いて、同様にしてトナーを得た。並光X線によるC₄₃(PO₄)₂の定盤結果は、トナーに対して0.3重量%であった。

[0118] 上記トナーを用いて画出ししたところ、低溫低圧下においては特に問題は発生しなかったものの、低溫低圧下における耐久性においては徐々に飛散が生じはじめ、得られた画像はカブリの多いがさついたものであった。

[0119] 得られたトナーの粒径をコールターカウントで測定したところ、重量平均径8.2μmでシャープな粒度分布を有していた。また、粒子の表面は、不定形で陥没したような起状を有していることが電子顕微鏡による観察で確認された。トナーのR/N₀は1.07であり、L₀/2πr₀は1.07であった。さらに、トナー粒子の表面は染色顕微鏡片法により、透過程電子顕微鏡で観察したこと、スチレンアクリル樹脂を主体とする規則的形状とワックスを主成分とする中心部に分かれていねり、表面から粒子の粒径の0.15倍の深さまでの表面近傍には、ワックスを主体とする相が存在しないことが確認された。

[0120] 得られたトナー100重量部に対して、BET法による比表面積が2.00m²/gである被水性シリカ0.7重量部を外添した。被水性シリカが外添されているトナー7重量部と、スチレンアクリル樹脂メタル共合体で表面處理したCu-Zn-F系フェライトカリニア93重量部を混合し、二成分系現像液とし

た。

[0121] この現像液を用いて、市販のカラーリプロード(CLC-C-500キャノン製)で、画出を行った。

[0122] 現像条件は、20℃/10%下で現像コントラスト3.20V

2.3℃/6.5%下で現像コントラスト3.20V

3.0℃/8.0%下で現像コントラスト2.70V

であり、それそれ1万枚行つた。

[0123] その結果、クリーニング不良は全く発生せず、画像温度も1.4~1.6非常に安定しており、

がさつきも無く非常に鮮明な画像が得られた。また、いやれの環境においても、耐久前後で帶電量は殆ど変化せ

ず帶電安定性に優れたトナーであった。

[0119] 上記トナーは耐ブロッキング性に乏しく、保存安定性の悪いものであった。

[0119-1] 実験例14

実験例13において用いる極性樹脂を、M_wが10万であり、M_w/N_wが3.5であり、酸価が7.0であるスチレンアクリル酸メタル共合体にて、実験例1と同様にして重量平均粒径0.8μmのシアントナーを得た。トナーのR/N₀は1.08であり、L₀/2πr₀は1.08であった。機序するC₄₃(PO₄)₂の量は、トナーに対して0.06重量%であった。

[0119-2] 実験例13において、5NのHClを13.5g加えて、パドル搅拌翼で2.4時間搅拌して、C₄₃(PO₄)₂を溶解することを除いて、同様にしてトナーを得た。並光X線によるC₄₃(PO₄)₂の定盤結果は、トナーに対して0.3重量%であった。

[0119-3] 上記トナーを用いて画出ししたところ、低溫低圧下においては特に問題は発生しなかったものの、低溫低圧下における耐久性においては徐々に表面に付着部を複数有するトナーであること、ならびに表面に付着されているシリカを確認した。

[0119-4] 実験例15

実験例13においてオラン交換水9.8gに0.1MのNa₃PO₄の水溶液6.45gを投入し80℃に加温した後、TKホモミキサーを用いて10000rpmにて搅拌した。これに1.0MのCaCl₂水溶液9.67gを投入し、C₄₃(PO₄)₂を含む分散媒を用いて、C₄₃(PO₄)₂を添加し、C₄₃(PO₄)₂を溶解してC₄₃(PO₄)₂を除し、トナーを得た。

[0119-5] 実験例13と同様の低温性単体型組成物を用いて、C₄₃(PO₄)₂を溶解してC₄₃(PO₄)₂を除し、トナーを得た。その後、80℃で20分間搅拌し、出盤体粗粉を過濾した。その後、パドル搅拌翼で搅拌しつつ60℃で3時間反応させた後、80℃で10時間搅拌させた。

[0119-6] 混合搅拌終了後、反応系を冷却し、塩酸を加えてC₄₃(PO₄)₂を溶解し、並温を

ことによりトナーを得た。

[0119-7] 得られたトナーの粒径をコールターカウンターにて測定したところ、重量平均径5.5μmで、シヤープな粒度分布を有していた。トナーのR/N₀は1.06であり、L₀/2πr₀は1.09であった。また、当光X線にてトナー表面に残存するC₄₃(PO₄)₂の量を測定したところ、トナーに対して0.08重量%であった。トナーのR/N₀は1.07であり、L₀/2πr₀は1.05であった。

[0119-8] さらに、粒子の前面は染色粗削り切片法により透過型電子顕微鏡で観察したところ、スチレンアクリル樹脂を主体とする規則部とワックスを主体とする中心部に分かれおり、規則部から粒子の粒径の0.15倍の深さまでの表面には、ワックスを主体とする相が存在しないことが確認された。

[0119-9] 得られたトナーの表面には凹凸ではなく、其形状のトナーを用いて耐久力を測定したところ、低溫低圧下が最も優しく、しかも滑らかに画像是はがきつたものであった。

[0119-10] かかるトナーの表面には凹凸ではなく、其形状のトナーを用いて耐久力を測定したところ、低溫低圧下が最も優しく、しかも滑らかに画像是はがきつたものであった。

[0119-11] 実験例15

実験例13において、極性樹脂を用いなかつたことを除いて、同様にして、8.3μmのシアントナーを得た。

[0119-12] 同様にして現像液を調製し画出したところ、耐久性が低下し、3.000μmをすぎたあたりからクリーニング不良が発生した。耐久スタート時のトナーをFE-SEMにて観察したところ、表面の凹凸はなく、真珠状のトナーであった。

[0119-13] 実験例16

実験例13においてシリカ量を1.0重量部、キャリアを9.4重量部に変えたことを除いて同様に現像剤を調製した。

[0119-14] 実験コントラストを1.3よりも若干強めにして同様にして画出したところ、細粒平坦性、ハイライト階調性に優れた画像が得られた。特に高温高湿下においても性能が安定しており、長期放置後の画出し実験においても、問題が生じなかつた。

[0119-15] 実験例17

実験例13においてシリカ量を1.0重量部、キャリアを9.4重量部に変えたことを除いて同様に現像剤を調製した。

[0119-16] 実験例18

実験例13において、C₄₃(PO₄)₂の代わりにボリビニカルコールを分散剤として用いることを除いて、ニアルコールを除しました。

[0119-17] 得られたトナーは、重量平均径8.2μm

であつたものの、粒度分布はかなりブロードであり、しかも本発明の特徴であるワックスを内包した二層構造にはなり得ていなかつた。

[0119-18] 実験例17

0.1MのNa₃PO₄水溶液と1MのCaCl₂水溶液

0.7重量部と、平均粒径が5.0μmであり、4.00メッシ

(23)

43

た現像剤を用いて、実施例1-7と同様にランニングテストを行った結果、カブリはなく、非常に解像力の高い画像が安定して得られた。キャリアの裏面を観察したところ、スベントは実施例1-8と同じ程度で、実用レベルであった。

[0237] 比較例1-7

イオン交換水1200mlにγ-アミノプロピルトリメトキシシン0.25gを加え、親水性コロidalシリカ5gを加え、60℃に加温しTK式モミキサーを用いて、10,000rpmで15分間分散させた。さらに、1/10NのHCl水溶液を加えて系内pHを6.0とし、Mw=5.7万; Mw/Mn=3.3, 酸価50.0。

・ステレン 180g

・パラフィンワックス (m. p. 75℃) 80g

・C. I. ピグメントブルー15 : 3 10g

・スチレン-メタクリル酸-メタクリル酸-メチル共重合体 (Mw=6.1万; Mw/Mn=10.2, 酸価7.0) 2g

・ジエチルヘキシルアクリレート 20g

・パラフィンワックス (m. p. 75℃) 3g

・C. I. ピグメントブルー15 : 3 10g

・スチレン-メタクリル酸-メタクリル酸-メチル共重合体 (Mw=5.7万; Mw/Mn=3.3, 酸価5.0)

・ステレン 175g

・2-エチルヘキシルアクリレート 25g

・パラフィンワックス (m. p. 75℃) 10g

・C. I. ピグメントブルー15 : 3 10g

・スチレン-メタクリル酸-メタクリル酸-メチル共重合体 (Mw=5.7万; Mw/Mn=3.3, 酸価5.0)

・ステレン 175g

・2-エチルヘキシルアクリレート 25g

・パラフィンワックス (m. p. 75℃) 10g

・C. I. ピグメントブルー15 : 3 10g

・スチレン-メタクリル酸-メタクリル酸-メチル共重合体 (Mw=5.7万; Mw/Mn=3.3, 酸価5.0)

・ステレン 175g

・2-エチルヘキシルアクリレート 25g

・パラフィンワックス (m. p. 75℃) 10g

・C. I. ピグメントブルー15 : 3 10g

・スチレン-メタクリル酸-メタクリル酸-メチル共重合体 (Mw=5.7万; Mw/Mn=3.3, 酸価5.0)

・ステレン 175g

・2-エチルヘキシルアクリレート 25g

・パラフィンワックス (m. p. 75℃) 10g

・C. I. ピグメントブルー15 : 3 10g

・スチレン-メタクリル酸-メタクリル酸-メチル共重合体 (Mw=5.7万; Mw/Mn=3.3, 酸価5.0)

・ステレン 175g

・2-エチルヘキシルアクリレート 25g

・パラフィンワックス (m. p. 75℃) 10g

・C. I. ピグメントブルー15 : 3 10g

・スチレン-メタクリル酸-メタクリル酸-メチル共重合体 (Mw=5.7万; Mw/Mn=3.3, 酸価5.0)

・ステレン 175g

・2-エチルヘキシルアクリレート 25g

・パラフィンワックス (m. p. 75℃) 10g

・C. I. ピグメントブルー15 : 3 10g

・スチレン-メタクリル酸-メタクリル酸-メチル共重合体 (Mw=5.7万; Mw/Mn=3.3, 酸価5.0)

・ステレン 175g

・2-エチルヘキシルアクリレート 25g

・パラフィンワックス (m. p. 75℃) 10g

・C. I. ピグメントブルー15 : 3 10g

・スチレン-メタクリル酸-メタクリル酸-メチル共重合体 (Mw=5.7万; Mw/Mn=3.3, 酸価5.0)

・ステレン 175g

・2-エチルヘキシルアクリレート 25g

・パラフィンワックス (m. p. 75℃) 10g

・C. I. ピグメントブルー15 : 3 10g

・スチレン-メタクリル酸-メタクリル酸-メチル共重合体 (Mw=5.7万; Mw/Mn=3.3, 酸価5.0)

・ステレン 175g

・2-エチルヘキシルアクリレート 25g

・パラフィンワックス (m. p. 75℃) 10g

・C. I. ピグメントブルー15 : 3 10g

・スチレン-メタクリル酸-メタクリル酸-メチル共重合体 (Mw=5.7万; Mw/Mn=3.3, 酸価5.0)

・ステレン 175g

・2-エチルヘキシルアクリレート 25g

・パラフィンワックス (m. p. 75℃) 10g

・C. I. ピグメントブルー15 : 3 10g

・スチレン-メタクリル酸-メタクリル酸-メチル共重合体 (Mw=5.7万; Mw/Mn=3.3, 酸価5.0)

・ステレン 175g

・2-エチルヘキシルアクリレート 25g

・パラフィンワックス (m. p. 75℃) 10g

・C. I. ピグメントブルー15 : 3 10g

・スチレン-メタクリル酸-メタクリル酸-メチル共重合体 (Mw=5.7万; Mw/Mn=3.3, 酸価5.0)

・ステレン 175g

(24)

45

46

47

48

49

50

51

52

53

54

55

56

57

58

59

60

61

62

63

64

65

66

67

68

69

70

71

72

73

74

75

76

77

78

79

80

81

82

83

84

85

86

87

88

89

90

91

92

93

94

95

96

97

98

99

100

101

102

103

104

105

106

107

108

109

110

111

112

113

114

115

116

117

118

119

120

121

122

123

124

125

126

127

128

129

130

131

132

133

134

135

136

137

138

139

140

141

142

143

144

145

146

147

148

149

150

151

152

153

154

155

156

157

158

159

160

161

162

163

164

165

166

167

168

169

170

171

172

173

174

175

176

177

178

179

180

181

182

183

184

185

186

187

188

189

190

191

192

193

194

195

196

197

198

199

200

201

202

203

204

205

206

207

208

209

210

211

212

213

214

215

216

217

218

219

220

221

222

223

224

225

226

227

228

229

230

231

232

233

234

235

236

237

238

239

240

241

242

243

244

245

246

247

248

249

250

251

252

253

254

255

256

257

258

259

260

261

262

263

264

265

266

267

268

269

270

271

272

273

274

275

276

277

278

279

280

281

282

283

[0 2 6 8] 得られた定粒画像は紙へのトナーの浸み込みや重複がなく、定性も良好でフィルムへのオフセットもない良好な画像が得られた。

[0 2 6 9] 上記組成物を6 0 °Cに加温し、エバラマイルダー(塗原製作所(株)製)を用いてオフセット現象も生ぜず良好な定粒画像が得られた。

[0 2 7 0] 実施例2-7
着色剤をバーマントイエロー-NCGに変え、ジーテル^tビチルサリチル酸金属化合物の量を4部としたことにより、外は、実施例2-6と同様にしてトナーFを得た。トナーFの平均粒径は8. 4 μmであった。トナーのR/_tは0. 07であり、L/_tは1. 17であった。

[0 2 7 1] トナーF 1 0 0 重量部に対する定粒画像を図9に示す定粒装置で定粒した。このトナーFは、4部のC₈3 (PO₄) 2分散液中に投入した。この定粒装置の構成物は、 $200\text{ m}^2/\text{g}$ である球面性シリカが外添として、 $200\text{ m}^2/\text{g}$ である球面性シリカが内添として、球水性シリカ0. 8重量部を外添して、カブリ等の表面近傍に付着する。その後、ヘドレン焼成で焼掉しつつ、6 0 °Cで3時間反応させ、更に8 0 °Cに温度を上げ1 0時間反応させて重合を完了した。重合反応終了後、反応生成物を冷却し、投入後2 0分間で重合体樹脂物の造粒を得た。その後、ヘドレン焼成で焼掉しつつ、6 0 °Cで3時間反応させ、更に8 0 °Cに温度を上げC₈3 (PO₄) 2を溶解し、溶通、水洗、乾燥することにより、トナーEを得た。

[0 2 7 2] 得られたトナーEの粒径をコールターカウントで測定したところ、重量平均粒径8. 0 μmでシヤープな粒度分布を有していた。また、トナー粒子の表面は、複数の凹部を有していることが電子顕微鏡による観察で確認された。トナーのR/_tは1. 10であり、L/_tは1. 18であった。さらに、トナー粒子の表面を染色細胞切片法により透過程電子顕微鏡で観察したことから、スチレーンアクリル樹脂を主添とする表層部と、ワックスを主添とする中心部に分かれしており、表面から粒子の粒径の0. 15倍の深さまでの表面近傍には、ワックスを主添とする相が存在しないことが確認された。

[0 2 7 3] 得られたトナーE 1 0 0 重量部に対して、BET法による比表面積が $200\text{ m}^2/\text{g}$ である球面性シリカ0. 8重量部を外添した。球水性シリカが外添されているこのトナーE 7 重量部と、アクリル樹脂コートされたフェライトキャリア9 3重量部とを混合して現像剤を調製した。この現像剤を用いて、ヤノン製複写機NP-1 2 1 5で未定粒画像を得た。

[0 2 7 4] 得られたトナーG 1 0 0 重量部に対して、BET法による比表面積が $200\text{ m}^2/\text{g}$ である球面性シリカ0. 8重量部を外添した。球水性シリカが外添されているこのトナーG 7 重量部とを混合して現像剤を調製した。この現像剤を用いて、ヤノン製複写機NP-1 2 1 5で未定粒画像を得た。

[0 2 7 5] 定粒装置の接触面は、 $200\text{ m}^2/\text{g}$ である球面性シリカ0. 8重量部を外添して、カブリ等の表面近傍に付着する。この定粒装置の構成物は、 $200\text{ m}^2/\text{g}$ である球面性シリカとアクリル樹脂コートされたフェライトキャリア9 3重量部とを混合して現像剤を調製した。この定粒装置において、ガラス板の接觸面は $1.06\text{ Q}/\text{cm}^2$ であった。この定粒装置において、加熱部の接觸面表面温度Tは1 4 0 °C、加熱部の送紙材料の消費電力は1 5 0 W、加压ローラーの総圧は5 t/s、加压ローラーヒフィルムのニップは4 mm、定粒處理速度は4. 5 mm/_sで設定し、未燃シートとしては脱着材との接觸面にPTFEに導電性物質(カーボンブラック)を施加工した低抵抗の難燃を有する瓜さ2 0 μmのポリミドフィルムを使用した。この時、加熱部の接觸面表面温度Tが1 4 0 °Cに達するまでに要した時間は約0. 5秒であった。更にこの時の温度Tは1 3 6 °C、温度T₃は1 3 6 °Cであった。

[0 2 7 6] 得られた定粒画像是紙へのトナーの浸み込み、異移りがなく、定性も良好でフィルムへのオフセット現象も生ぜず良好な定粒画像が得られた。

[0 2 7 7] 比較例2-0
・スチレーンアクリレート 3重量部
・パラフィンワックス 4. 0重量部
・スチレーンメタクリル酸(Mw/Mn=3. 0)
6. 5重量部
・磁性体(チタンカッピング剤4%処理)
1 4 0重
量部
・ジーテル^t-ブチルシリカル酸金属化合物 3重量部

[0 2 7 8] 上記組成物を6 0 °Cに加温し、エバライダー(桂原製作所(株)製)を用いて子備混合作を行った。さらに、6 0 °Cに保持しながら重合開始ジメチル2, 2'-アソビス(メタクリル酸メチル)共重合を伴う。その後、ハドレン焼成で焼掉した。単量体組成物をブランク(桂原製作所(株)製)を用いて子備混合作を行った。その後、6 0 °C、TKホモチャリル酸金剛化合物3重量部と、ジーテル^t-ブチルシリカル酸金属化合物3重量部を伴う。その後、ハドレン焼成で焼掉しつつ、6 0 °Cで3時間反応させ、更に8 0 °Cに温度を上げ1 0時間反応させて重合を完了した。重合反応終了後、反応生成物を冷却し、5 Nの過酸化水素を加えてC₈3 (PO₄) 2を溶解し、並びに水洗、乾燥することにより、トナーGを得た。

[0 2 7 9] 比較例2-1
比較例2-0の難型剤の濃度を1 5部として、粉融法トナーを作製した。このトナーで実施例4と同様定粒試験を行った結果では、複数の凹部を有していることが電子顕微鏡による観察で確認された。トナーのR/_tは1. 07であり、L/_tは1. 15であった。さらに、トナー粒子の表面は染色細胞切片法によって透過程電子顕微鏡で観察したことから、この現像剤トナーを用いて、ガラス板の接觸面に付着する。この定粒装置において、加熱部の接觸面表面温度Tが1 3 0 °C、加熱部の低抵抗物の消費電力は1 5 0 W、加压ローラーの総圧は5 k g、加压ローラーヒフィルムのニップは4 mm、定粒處理速度は4. 5 mm/_sで設定し、耐熱シートとしては配線材との接觸面にPTFEに導電性物質(カーボンブラック)を施加工したが、粉融法においては多量の難型剤の含有はできなかった。

[0 2 8 0] 比較例2-1
比較例2-0の難型剤の濃度を1 5部として、粉融法トナーを作製した。このトナーで実施例4と同様定粒試験を行った結果では、複数の凹部を有していることが電子顕微鏡によ

[49] 50
[0 2 6 8] 得られた定粒画像是紙へのトナーの浸み込みや重複がなく、定性も良好でフィルムへのオフセットもない良好な画像が得られた。

[0 2 6 9] 以上述べたように、本発明のトナーによれば、耐熱性のない両久性に優れたトナーが得られ、また、耐衝撃性、耐ショッキング性、耐電安定性、保存安定性等に優れることから、画像速度が高く、かつつきの非常に鮮明な画像を得ることができる。

[0 2 7 0] 本発明の画像形成方法によれば、画像速度が高く、解像力に優れた画像が得られ、また長時間の使用でもトナー性能に変化がなく安定した画像が形成される。

[0 2 7 1] 本発明の画像形成方法及び加熱定粒方法によれば、画像速度が高く、カブリ等の表面近傍に付着する球水性シリカが外添され、それを用いて、カブリ等の表面近傍に付着する球水性シリカが外添され、また長時間の使用でもトナー性能に変化がなく安定した画像が形成される。

[0 2 7 2] さらに、本発明の画像形成方法及び加熱定粒方法によれば、画像速度が高く、カブリ等の表面近傍に付着する球水性シリカが外添され、それを用いて、カブリ等の表面近傍に付着する球水性シリカが外添され、もししくは短時間であ

[0 2 7 3] 本発明の画像形成方法及び加熱定粒方法によれば、画像速度が高く、カブリ等の表面近傍に付着する球水性シリカを外添して、球水性シリカが外添され、それを用いて、カブリ等の表面近傍に付着する球水性シリカを外添され、もししくは短時間であ

[0 2 7 4] 本発明の画像形成方法及び加熱定粒方法によれば、画像速度が高く、カブリ等の表面近傍に付着する球水性シリカを外添して、球水性シリカが外添され、それを用いて、カブリ等の表面近傍に付着する球水性シリカを外添され、もししくは短時間であ

[0 2 7 5] 本発明の画像形成方法及び加熱定粒方法によれば、画像速度が高く、カブリ等の表面近傍に付着する球水性シリカを外添して、球水性シリカが外添され、それを用いて、カブリ等の表面近傍に付着する球水性シリカを外添され、もししくは短時間であ

[0 2 7 6] 本発明の画像形成方法及び加熱定粒方法によれば、画像速度が高く、カブリ等の表面近傍に付着する球水性シリカを外添して、球水性シリカが外添され、それを用いて、カブリ等の表面近傍に付着する球水性シリカを外添され、もししくは短時間であ

[0 2 7 7] 本発明の画像形成方法及び加熱定粒方法によれば、画像速度が高く、カブリ等の表面近傍に付着する球水性シリカを外添して、球水性シリカが外添され、それを用いて、カブリ等の表面近傍に付着する球水性シリカを外添され、もししくは短時間であ

[0 2 7 8] 本発明の画像形成方法及び加熱定粒方法によれば、画像速度が高く、カブリ等の表面近傍に付着する球水性シリカを外添して、球水性シリカが外添され、それを用いて、カブリ等の表面近傍に付着する球水性シリカを外添され、もししくは短時間であ

[0 2 7 9] 本発明の画像形成方法及び加熱定粒方法によれば、画像速度が高く、カブリ等の表面近傍に付着する球水性シリカを外添して、球水性シリカが外添され、それを用いて、カブリ等の表面近傍に付着する球水性シリカを外添され、もししくは短時間であ

[0 2 8 0] 本発明の画像形成方法及び加熱定粒方法によれば、画像速度が高く、カブリ等の表面近傍に付着する球水性シリカを外添して、球水性シリカが外添され、それを用いて、カブリ等の表面近傍に付着する球水性シリカを外添され、もししくは短時間であ

[0 2 8 1] 本発明の画像形成方法及び加熱定粒方法によれば、画像速度が高く、カブリ等の表面近傍に付着する球水性シリカを外添して、球水性シリカが外添され、それを用いて、カブリ等の表面近傍に付着する球水性シリカを外添され、もししくは短時間であ

[0 2 8 2] 本発明の画像形成方法及び加熱定粒方法によれば、画像速度が高く、カブリ等の表面近傍に付着する球水性シリカを外添して、球水性シリカが外添され、それを用いて、カブリ等の表面近傍に付着する球水性シリカを外添され、もししくは短時間であ

[0 2 8 3] 本発明の画像形成方法及び加熱定粒方法によれば、画像速度が高く、カブリ等の表面近傍に付着する球水性シリカを外添して、球水性シリカが外添され、それを用いて、カブリ等の表面近傍に付着する球水性シリカを外添され、もししくは短時間であ

[0 2 8 4] 本発明の画像形成方法及び加熱定粒方法によれば、画像速度が高く、カブリ等の表面近傍に付着する球水性シリカを外添して、球水性シリカが外添され、それを用いて、カブリ等の表面近傍に付着する球水性シリカを外添され、もししくは短時間であ

[0 2 8 5] 本発明の画像形成方法及び加熱定粒方法によれば、画像速度が高く、カブリ等の表面近傍に付着する球水性シリカを外添して、球水性シリカが外添され、それを用いて、カブリ等の表面近傍に付着する球水性シリカを外添され、もししくは短時間であ

[0 2 8 6] 本発明の画像形成方法及び加熱定粒方法によれば、画像速度が高く、カブリ等の表面近傍に付着する球水性シリカを外添して、球水性シリカが外添され、それを用いて、カブリ等の表面近傍に付着する球水性シリカを外添され、もししくは短時間であ

[0 2 8 7] 本発明の画像形成方法及び加熱定粒方法によれば、画像速度が高く、カブリ等の表面近傍に付着する球水性シリカを外添して、球水性シリカが外添され、それを用いて、カブリ等の表面近傍に付着する球水性シリカを外添され、もししくは短時間であ

[0 2 8 8] 本発明の画像形成方法及び加熱定粒方法によれば、画像速度が高く、カブリ等の表面近傍に付着する球水性シリカを外添して、球水性シリカが外添され、それを用いて、カブリ等の表面近傍に付着する球水性シリカを外添され、もししくは短時間であ

[0 2 8 9] 本発明の画像形成方法及び加熱定粒方法によれば、画像速度が高く、カブリ等の表面近傍に付着する球水性シリカを外添して、球水性シリカが外添され、それを用いて、カブリ等の表面近傍に付着する球水性シリカを外添され、もししくは短時間であ

[0 2 9 0] 本発明の画像形成方法及び加熱定粒方法によれば、画像速度が高く、カブリ等の表面近傍に付着する球水性シリカを外添して、球水性シリカが外添され、それを用いて、カブリ等の表面近傍に付着する球水性シリカを外添され、もししくは短時間であ

[0 2 9 1] 本発明に係る現像装置の構成部並大図である。

[0 2 9 2] 本発明に係る現像装置の感光部並大図である。

[0 2 9 3] 本発明に係る現像装置の感光部並大図である。

[0 2 9 4] 本発明に係る現像装置の感光部並大図である。

[0 2 9 5] 本発明に係る現像装置の感光部並大図である。

[0 2 9 6] 本発明に係る現像装置の感光部並大図である。

[0 2 9 7] 本発明に係る現像装置の感光部並大図である。

[0 2 9 8] 本発明に係る現像装置の感光部並大図である。

[0 2 9 9] 本発明に係る現像装置の感光部並大図である。

[0 2 9 10] 本発明に係る他の加熱定粒装置の概略的説明図である。

[0 2 9 11] 本発明に係る現像装置の感光部並大図である。

[0 2 9 12] 本発明に係る現像装置の感光部並大図である。

[0 2 9 13] 本発明に係る現像装置の感光部並大図である。

[0 2 9 14] 本発明に係る現像装置の感光部並大図である。

[0 2 9 15] 本発明に係る現像装置の感光部並大図である。

[0 2 9 16] 本発明に係る現像装置の感光部並大図である。

[0 2 9 17] 本発明に係る現像装置の感光部並大図である。

[0 2 9 18] 本発明に係る現像装置の感光部並大図である。

[0 2 9 19] 本発明に係る現像装置の感光部並大図である。

[0 2 9 20] 本発明に係る現像装置の感光部並大図である。

[0 2 9 21] 本発明に係る現像装置の感光部並大図である。

[0 2 9 22] 本発明に係る現像装置の感光部並大図である。

[0 2 9 23] 本発明に係る現像装置の感光部並大図である。

[0 2 9 24] 本発明に係る現像装置の感光部並大図である。

[0 2 9 25] 本発明に係る現像装置の感光部並大図である。

[0 2 9 26] 本発明に係る現像装置の感光部並大図である。

[0 2 9 27] 本発明に係る現像装置の感光部並大図である。

[0 2 9 28] 本発明に係る現像装置の感光部並大図である。

[0 2 9 29] 本発明に係る現像装置の感光部並大図である。

[0 2 9 30] 本発明に係る現像装置の感光部並大図である。

[0 2 9 31] 本発明に係る現像装置の感光部並大図である。

[0 2 9 32] 本発明に係る現像装置の感光部並大図である。

[0 2 9 33] 本発明に係る現像装置の感光部並大図である。

[0 2 9 34] 本発明に係る現像装置の感光部並大図である。

[0 2 9 35] 本発明に係る現像装置の感光部並大図である。

[0 2 9 36] 本発明に係る現像装置の感光部並大図である。

[0 2 9 37] 本発明に係る現像装置の感光部並大図である。

[0 2 9 38] 本発明に係る現像装置の感光部並大図である。

[0 2 9 39] 本発明に係る現像装置の感光部並大図である。

[0 2 9 40] 本発明に係る現像装置の感光部並大図である。

[0 2 9 41] 本発明に係る現像装置の感光部並大図である。

[0 2 9 42] 本発明に係る現像装置の感光部並大図である。

[0 2 9 43] 本発明に係る現像装置の感光部並大図である。

[0 2 9 44] 本発明に係る現像装置の感光部並大図である。

[0 2 9 45] 本発明に係る現像装置の感光部並大図である。

[0 2 9 46] 本発明に係る現像装置の感光部並大図である。

[0 2 9 47] 本発明に係る現像装置の感光部並大図である。

[0 2 9 48] 本発明に係る現像装置の感光部並大図である。

[0 2 9 49] 本発明に係る現像装置の感光部並大図である。

[0 2 9 50] 本発明に係る現像装置の感光部並大図である。

[0 2 9 51] 本発明に係る現像装置の感光部並大図である。

[0 2 9 52] 本発明に係る現像装置の感光部並大図である。

[0 2 9 53] 本発明に係る現像装置の感光部並大図である。

[0 2 9 54] 本発明に係る現像装置の感光部並大図である。

[0 2 9 55] 本発明に係る現像装置の感光部並大図である。

[0 2 9 56] 本発明に係る現像装置の感光部並大図である。

[0 2 9 57] 本発明に係る現像装置の感光部並大図である。

[0 2 9 58] 本発明に係る現像装置の感光部並大図である。

[0 2 9 59] 本発明に係る現像装置の感光部並大図である。

[0 2 9 60] 本発明に係る現像装置の感光部並大図である。

[0 2 9 61] 本発明に係る現像装置の感光部並大図である。

[0 2 9 62] 本発明に係る現像装置の感光部並大図である。

[0 2 9 63] 本発明に係る現像装置の感光部並大図である。

[0 2 9 64] 本発明に係る現像装置の感光部並大図である。

[0 2 9 65] 本発明に係る現像装置の感光部並大図である。

[0 2 9 66] 本発明に係る現像装置の感光部並大図である。

[0 2 9 67] 本発明に係る現像装置の感光部並大図である。

[0 2 9 68] 本発明に係る現像装置の感光部並大図である。

[0 2 9 69] 本発明に係る現像装置の感光部並大図である。

[0 2 9 70] 本発明に係る現像装置の感光部並大図である。

[0 2 9 71] 本発明に係る現像装置の感光部並大図である。

[0 2 9 72] 本発明に係る現像装置の感光部並大図である。

[0 2 9 73] 本発明に係る現像装置の感光部並大図である。

[0 2 9 74] 本発明に係る現像装置の感光部並大図である。

[0 2 9 75] 本発明に係る現像装置の感光部並大図である。

[0 2 9 76] 本発明に係る現像装置の感光部並大図である。

[0 2 9 77] 本発明に係る現像装置の感光部並大図である。

[0 2 9 78] 本発明に係る現像装置の感光部並大図である。

[0 2 9 79] 本発明に係る現像装置の感光部並大図である。

[0 2 9 80] 本発明に係る現像装置の感光部並大図である。

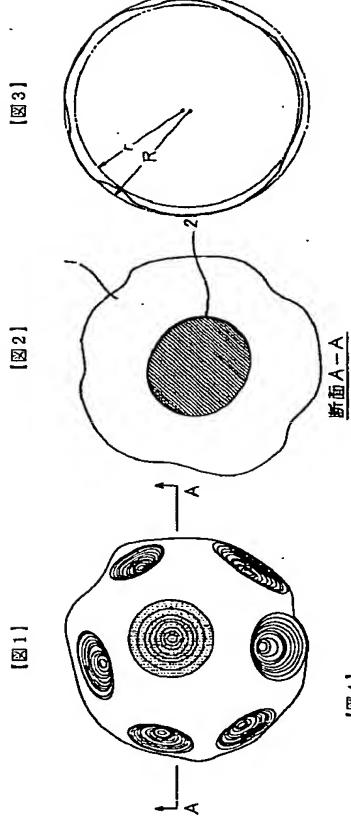
[0 2 9 81] 本発明に係る現像装置の感光部並大図である。

[0 2 9 82] 本発明に係る現像装置の感光部並大図である。

[0 2 9 83] 本発明に係る現像装置の感光部並大図である。

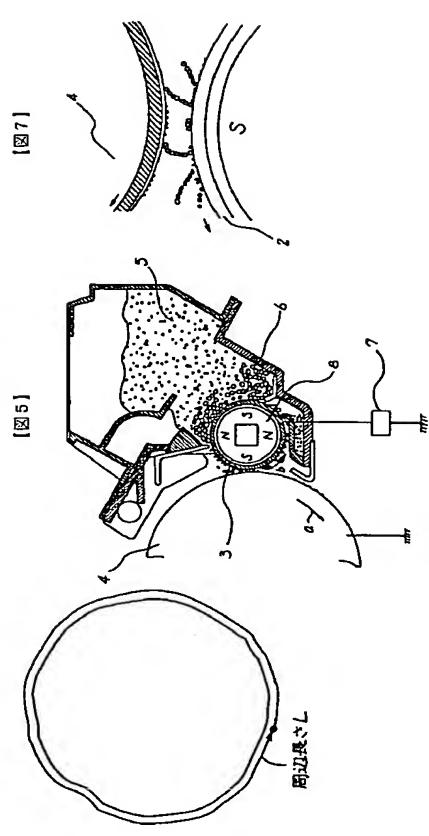
[0 2 9 84] 本発明に係る現像装置の感光部並大図である。

(27)

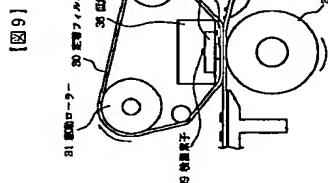


[図4]

[図4]



(28)



フロントページの焼き

(72)発明者 千葉 雄志
東京都大田区下丸子3丁目30番2号キャノン株式会社内

(74)発明者 神林 成
東京都大田区下丸子3丁目30番2号キャノン株式会社内

[図9]

フロントページの焼き

(72)発明者 千葉 雄志
東京都大田区下丸子3丁目30番2号キャノン株式会社内

(74)発明者 神林 成
東京都大田区下丸子3丁目30番2号キャノン株式会社内

[図10]

フロントページの焼き

(72)発明者 千葉 雄志
東京都大田区下丸子3丁目30番2号キャノン株式会社内

(74)発明者 神林 成
東京都大田区下丸子3丁目30番2号キャノン株式会社内

[図8]

